

JP-A-2002-285138

[Title of the Invention] FUNCTIONAL MOLECULE AND FUNCTIONAL FILM

[Abstract]

[Problem]

Provision of a functional molecule which is variable in structure, and biodegradable hence environmentally friendly, and a functional film using the functional molecule and being variable in thickness.

[Means for Resolution]

A functional molecule comprises a structure-variable body whose structure is variable by stimulation, and a rod-like body. The functional molecule includes a mode showing a structural color development, a mode in which the length of the rod-like body is 810 nm or less, a mode in which the rod-like body is an α -helix polypeptide, DNA or amylose, a mode in which the color development changes by the change of the structure of the structure-variable body, a mode in which the structure-variable body is variable in the structure by light, heat or electric field, a mode in which the structure-variable body is a geometric isomer, a thermoplastic material, a thermosetting material or a liquid crystal molecule, a mode in which the structure-variable body is an azobenzene compound, a mode in which the structure-variable body is bonded to a straight chain or a side chain of the rod-like body and a mode being used as a monomolecular film, and a functional film prepared by forming the functional molecules into a film-like shape.

[Claims]

[Claim 1]

A functional molecule characterized by having a structure-variable body whose structure is variable by stimulation, and a rod-like body.

[Claim 2]

A functional molecule according to claim 1, which shows structural color development.

[Claim 3]

A functional molecule according to claim 1 or 2, wherein the length of the rod-like body is 810 nm or less.

[Claim 4]

A functional molecule according to any one of claims 1 to 3, wherein the rod-like body is any one of an α -helix polypeptide, DNA and amylose.

[Claim 5]

A functional molecule according to any one of claims 1 to 4, wherein the color development is changed by the change of the structure of the structure-variable body.

[Claim 6]

A functional molecule according to any one of claims 1 to 5, wherein the structure-variable body is variable in the structure by light.

[Claim 7]

A functional molecule according to claim 6, wherein the structure-variable body is a geometrical isomer.

[Claim 8]

A functional molecule according to any one of claims 1 to 5, wherein the

structure-variable body is variable in the structure by heat.

[Claim 9]

A functional molecule according to claim 8, wherein the structure-variable body is either of a thermoplastic material or a thermosetting material.

[Claim 10]

A functional molecule according to any one of claims 1 to 5, wherein the structure-variable body is variable in the structure by electric field.

[Claim 11]

A functional molecule according to claim 10, wherein the structure-variable body is a liquid crystal molecule.

[Claim 12]

A functional molecule according to any one of claims 1 to 5, wherein the structure-variable body is an azobenzene compound.

[Claim 13]

A functional molecule according to any one of claims 1 to 12, wherein the structure-variable body is bonded to a straight chain of the rod-like body.

[Claim 14]

A functional molecule according to any one of claims 1 to 12, wherein the structure-variable body is bonded to a side chain of the rod-like body.

[Claim 15]

A functional molecule according to any one of claims 1 to 14, which is used as either of a monomolecular film or a laminate film prepared by laminating the monomolecular films.

[Claim 16]

A functional film characterized in that the functional molecule according to any one of claims 1 to 15 is formed into a film-like shape.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Belongs]

The present invention concerns a functional molecule which is variable in structure, and biodegradable hence environmentally friendly, and a functional film using the functional molecules and being variable in thickness.

[0002]

[Prior Art]

Recently, nanotechnology has attracted attention, and studies on the control of function thereof at a level of a molecule has been vigorous. However, there is only insufficient report specifically as to what functional molecule can be used to which application at present.

[0003]

[Problems that the Invention is to Solve]

The invention has a subject to attain the following purpose. That is, the invention intends to provide a functional molecule which is variable in structure, biodegradable hence environmentally friendly and suitable to various kinds of fields such as of membranes, films and image forming elements, and a functional film using the functional molecule, being variable in thickness and suitable to various kinds of fields.

[0004]

[Means for Solving the Problem]

Means for solving the problem are as follows. Namely,

<1> A functional molecule characterized by having a structure-variable body whose structure is variable by stimulation, and a rod-like body.

<2> A functional molecule according to <1> described above, which shows a structural color development.

<3> A functional molecule according to <1> or <2> described above, in which the length of the rod-like body is 810 nm or less.

<4> A functional molecule according to any one of <1> to <3> described above, in which the rod-like body is any one of an α -helix polypeptide, DNA and amylose.

<5> A functional molecule according to any one of <1> to <4> described above, in which color development is changed by the change of the structure of the structure-variable body.

<6> A functional molecule according to any one of <1> to <5> described above, in which the structure-variable body is variable in the structure by light.

<7> A functional molecule according to any one of <1> to <6> described above, in which the structure-variable body is a geometrical isomer.

<8> A functional molecule according to any one of <1> to <5> described above, in which the structure-variable body is variable in the structure by heat.

<9> A functional molecule according to <8> described above, in which the structure-variable body is either of a thermoplastic material or a thermosetting material.

<10> A functional molecule according to any one of <1> to <5> in which the structure-variable body is variable in the structure by electric field.

<11> A functional molecule according to <10> described above, in which the structure-variable body is a liquid crystal molecule.

<12> A functional molecule according to any one of <1> to <5> described above, in which the structure-variable body is an azobenzene compound.

<13> A functional molecule according to any one of <1> to <12> described above, in which the structure-variable body is bonded to a straight chain of the rod-like body.

<14> A functional molecule according to any one of <1> to <12> described above, in which the structure-variable body is bonded to a side chain of the rod-like body.

<15> A functional molecule according to any one of <1> to <14> described above, which is used as a monomolecular film and a laminate film prepared by laminating the monomolecular films.

<16> A functional film characterized by comprising the functional molecules according to any one of <1> to <15> formed into a film-like shape.

[0005]

[Mode for Carrying Out the Invention]

The functional molecule and the functional film according to the invention are to be explained below. The functional molecule of the invention has a rod-like body and a structure-variable body whose structure is variable by stimulation.

[0006] <Rod-like body>

The rod-like body is not particularly restrictive, so long as it has a rod-like shape, and can be arbitrarily selected depending on the purpose, and may be either of a rod-like inorganic material or a rod-like organic material, with the rod-like organic material being preferred.

[0007]

The rod-like organic material includes, for example, biopolymers and polysaccharides. The biopolymers preferably include, for example, fibrous protein, α -helix polypeptide, nucleic acid (DNA, RNA). The fibrous protein preferably includes, for example, those having an α -helix structure such as α -keratin, myosin, epidermine, fibrinogen, tropomyosin and silk fibroin. The polysaccharides preferably include amylose.

[0008]

Among the rod-like organic materials, spiral organic molecules in which the molecule has a helix structure are preferred since the rod-like shape can be maintained stably and other materials can be intercalated to the inside depending on the purpose, and the spiral organic molecule includes an α -helix polypeptide, DNA and amylose among those described above.

[0009][α -helix polypeptide]

The α -helix polypeptide is one of the secondary structures of the polypeptide which is stable in view of energy by the structure in which it turns once (forming one spiral) every each 3.6 amino acid residues, a hydrogen bond is formed substantially in parallel with the spiral axis between an imide group (-NH-) and a carbonyl group (-CO-) over every four amino acids and seven amino acids are repeated as a unit.

[0010]

The direction of the spiral of the α -helix polypeptide is not particularly restrictive and may be right-handed spiral or left-handed spiral. Incidentally, only those having right-handed spiral occur in nature.

[0011]

The amino acid which forms the α -helix polypeptide is not particularly

restrictive so long as it can form an α -helix structure, and can be arbitrarily selected depending on the purpose. However, those which easily form the α -helix structure are preferred, and those amino acids preferably include, for example, aspartic acid (Asp), glutamic acid (Glu), arginine (Arg), lysine (Lys), histidine (His), asparagine (Asn), glutamine (Gln), serine (Ser), threonine (Thr), alanine (Ala), valine (Val), leucine (Leu), isoleucine (Ile), cysteine (Cys), methionine (Met), tyrosine (Tyr), phenylalanine (Phe) and tryptophan (Trp). Those may be used alone or two or more of them may be used in combination.

[0012]

In a case where the functional molecule according to the invention is used for the functional film according to the invention, the α -helix polypeptide preferably has a site statically which interacts with an ionic lipid with each other, and preferably has an ionic site as the site described above.

[0013]

The ionic site includes, an anionic site and a cationic site etc. The α -helix polypeptide may have only one or both of the anionic site and the cationic site as the ionic site. Further, the ionic site may be present over the entire length or a part of the α -helix polypeptide.

[0014]

The anionic site may be formed from an acidic amino acid, and may be formed by substituting the substituent of an arbitrary amino acid in the α -helix polypeptide with an anionic group. The acidic amino acid preferably includes, for example, aspartic acid, glutamic acid, cysteine and tyrosine. Incidentally, an example in which the anionic site is present over the entire length of the α -helix polypeptide includes, a homopolymer or a copolymer such as of aspartic

acid, glutamic acid, cysteine and tyrosine.

[0015]

The cationic site may be formed from a basic amino acid, may be formed by substituting the substituent of an arbitrary amino acid in the α -helix polypeptide with a cationic group. The basic amino acid includes, for example, arginine, lysine, and histidine. Incidentally, an example in which the cationic site is present over the entire length of the α -helix polypeptide preferably includes a homopolymer or a copolymer of arginine, lysine and histidine.

[0016]

The α -helix polypeptide can be changed into any of hydrophilic, oleophilic (hydrophobic), and amphiphilic by arbitrarily selecting the amino acid. In a case where an oleophilic property is intended, the amino acid preferably includes, for example, serine (Ser), threonine (Thr), aspartic acid (Asp), glutamic acid (Glu), arginine (Arg), lysine (Lys), asparagine (Asn) and glutamine (Gln) and in a case that an oleophilic (hydrophobic) property is intended, the amino acid includes, for example, phenylalanine (Phe), tryptophan (Trp), isoleucine (Ile), tyrosine (Tyr), methionine (Met), leucine (Leu), and valine (Val).

[0017]

The α -helix polypeptide can be formed into oleophilic (hydrophobic) by esterifying a carboxyl group not constituting a peptide bond in the amino acid which forms the α -helix. On the other hand, the α -helix polypeptide can be formed into hydrophilic by hydrolyzing the esterified carboxyl group.

[0018]

The amino acid may be any of L-amino acid, D-amino acid and

derivatives of them in which the side chain is modified.

[0019]

The number of bonds of the amino acids (degree of polymerization) in the α -helix polypeptide is not particularly restrictive and can be arbitrarily selected depending on the purpose, however, the number is preferably from 10 to 5000. In a case where the number of bonds (degree of polymerization) is less than 10, polyamino acids sometimes cannot form a stable α -helix, and in a case where it exceeds 5000, vertical orientation is sometimes difficult.

[0020]

A specific example of the α -helix polypeptide can preferably include, for example, polyglutamic acid derivatives such as poly(γ -methyl-L-glutamate), poly(γ -ethyl-L-glutamate), poly(γ -benzyl-L-glutamate), poly(L-glutamic acid- γ -benzyl), poly(n-hexyl-L-glutamate), polyaspartic acid derivatives such as poly(β -benzyl-L-aspartate), polypeptides such as poly(L-leucin), poly(L-alanine), poly(L-methionine) and poly(L-phenylalanine), poly(L-lysine)-poly(γ -methyl-L-glutamate).

[0021]

The α -helix polypeptide may be those which are commercially available, and may be those arbitrarily synthesized or prepared in accordance with a method described in known literatures, etc.

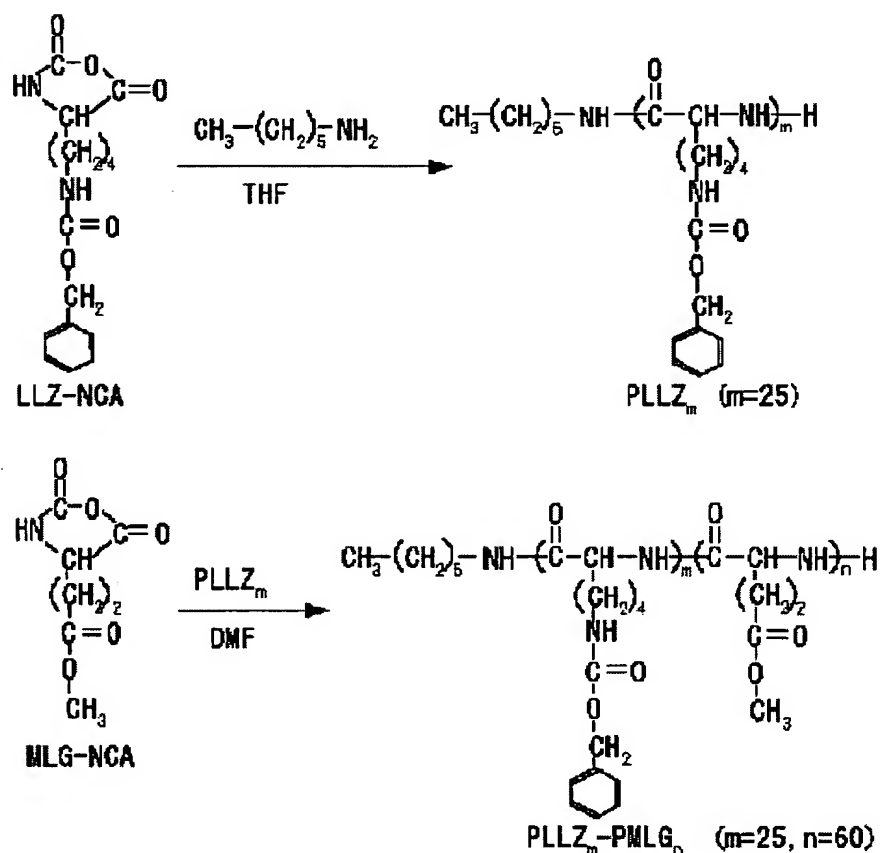
[0022]

As one example of the synthesis of the α -helix polypeptide, a synthesis of a block copolypeptide [poly(L-lysine)₂₅-poly(γ -methyl-L-glutamate)₆₀]PLLZ₂₅-PMLG₆₀ is shown below. Namely, the block copolypeptide

[poly(L-lysine)₂₅-poly(γ -methyl-L-glutamate)₆₀]PLLZ₂₅-PMLG₆₀ can be synthesized, as shown by the formula below, by polymerizing N^ε-carbobenzoxy L-lysine N^α-carboxylic acid anhydride (LLZ-NCA) using n-hexylamine as an initiator, and successively, polymerizing γ -methyl L-glutamate N-carboxylic acid anhydride (MLG-NCA).

[0023]

[Chemical 1]



[0024]

The synthesis of the α -helix polypeptide is not limited to the process described above, and can be synthesized by a genetic engineering process. Specifically, it can be produced by transforming a host cell by an expression

vector incorporating DNA that codes for the aimed polypeptide, and cultivating the transformant, etc. The expression vector includes, for example, plasmide vector, phage vector, and a chimera vector of plasmide and phage. The host cell includes, for example, prokaryote microorganisms such as *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*, eukaryote microorganisms such as yeast, and animal cells.

[0025]

Alternatively, the α -helix polypeptide can be produced by cutting out a portion of the α -helix structure from natural fibrous proteins such as α -keratin, myosin, epidermine, fibrinogen, tropomyosin, and silk fibroin.

[0026] [DNA]

The DNA may be a single strand DNA, however, it is preferably a double stranded DNA since the rod-like shape can be maintained stably and an other material can be intercalated in the inside. The double strand DNA has a double helix structure in which two right-handed helix polynucleotide chains are formed, in a state extending in directions opposite from each other around one center axis. The polynucleotide chain is formed from four kinds of nucleic acid bases including adenine (A), thymine (T), guanine (G) and cytosine (C). The nucleic acid bases are present while being protruding inwardly with each other in a plane perpendicular to the center axis in the polynucleotide chain, and form a so-called Watson-Crick type base pair, and thymine is hydrogen-bonded to adenine and cytosine is hydrogen-bonded to guanine specifically respectively. As a result, two polypeptide chains are bonded complementary with each other in the double stranded DNA.

[0027]

The DNA can be prepared by known PCR(Polymerase Chain Reaction)

process, LCR (Ligase chain Reaction) process, 3SR (Self-sustained Sequence Replication) process, SDA (Strand Displacement Amplification) process, etc., and among them, the PCR process is preferred.

[0028]

Further, the DNA may be prepared by enzymatically cutting it out from natural genes by a restriction enzyme directly, may be prepared by a gene cloning procedure, or may be prepared by a chemical synthesis method.

[0029]

In a case of the gene cloning process, an amplified normal nucleic acid is incorporated into a vector selected from a plasmide vector, a phage vector, a chimera vector of plasmide and phage, etc., which is introduced to an arbitrary host which can be proliferated, selected from prokaryote microorganisms such as *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis*, eukaryote microorganisms such as yeast, and animal cells. Thus, a large amount of the DNA can be prepared. As the chemical synthesis process includes, for example, a liquid phase method or a solid synthesis method using an insoluble carrier such as a triester process and a phosphorous acid process. In a case of the chemical synthesis process, the double strand DNA can be prepared by forming a large amount of single stranded DNAs using a known automatic synthesizing apparatus followed by annealing.

[0030][Amylose]

The amylose is a polysaccharide having a helix structure in which D-glucoses constituting a starch as monosaccharides of higher plants for storage are bonded linearly by α -1,4 bonds. The molecular weight of the amylose is preferably from about several thousands to 150,000 by a number average

molecular weight. The amylose may be those which are commercially available, or may be those arbitrarily prepared in accordance with a known method. Incidentally, the amylose may be incorporated with amylopectin in a portion thereof.

[0031]

The length of the rod-like body is not particularly restrictive, and can be arbitrarily selected depending on the purpose. However, it is preferably, 810 nm or less and more preferably from 10 nm to 810 nm from a viewpoint of causing structural color development.

[0032]

The diameter of the rod-like body is not particularly restrictive, however, in a case of the α -helix polypeptide, it is about from 0.8 to 2.0 nm.

[0033]

The rod-like body may be entirely hydrophobic or hydrophilic, or may be amphiphilic in which a portion thereof is hydrophobic or hydrophilic, and other portion is hydrophilic or hydrophobic which is inverse to the former portion. In a case where the rod-like body is amphiphilic, it is preferred since when the rod like bodies are dispersed in an oil phase or a water phase, an emulsion can be obtained to facilitate the film formation.

[0034]

In a case of the film according to the invention, the rod-like body is preferably amphiphilic, and the amphiphilic rod-like body is not particularly restrictive for the number of the portions showing oleophilicity (hydrophobic property) and portions showing hydrophilicity, and can be arbitrarily selected depending on the purpose. Also in this case, the portions showing oleophilicity

(hydrophobicity) and portions showing hydrophilicity may be situated alternately, and any one portion may be situated only one end portion of the rod-like body.

[0035]

One example of the amphiphilic rod-like body is shown in Fig. 1. In Fig. 1, the rod-like body 10 has an oleophilic portion (hydrophobic portion) 10a at one end and a hydrophilic portion 10b at the other end.

[0036]< Structure-variable body >

The structure-variable body is not particularly restrictive so long as it is variable in structure by stimulation, and can be arbitrarily selected depending on the purpose.

[0037]

The stimulation includes, for example, chemical stimulations and physical stimulations. The chemical stimulations include, for example, pH change and coexistent of a specified substance. The physical stimulations include, for example, light, electric field, heat, magnetic field, pressure, and any of light, electric field and heat is preferred.

[0038]

The structure-variable body whose structure is variable by light includes, for example, a photochemical reaction compound, and the photochemical reaction compound includes, for example, a photo-ring opening reaction compound such as spirobenzopyran, a compound having a photoionization functional group and a stereoisomer.

[0039]

As the stereoisomer, a geometric isomer is especially preferred since the

structure thereof is properly changed with light thereby capable of changing the color development. Those structure-variable bodies, whose structure is variable by light, may be used alone or two or more of them may be used in combination.

[0040]

The structure-variable body whose structure is variable by electric field includes, for example, a liquid crystal molecule. The liquid crystal molecule includes, for example, a rod-like liquid crystal molecule, and a discotic liquid crystal molecule.

[0041]

The rod-like liquid crystal molecule includes, for example, an azomethine compound, azoxy compound, cyanobiphenyl compound, cyanophenyl ester compound, benzoic acid ester compound, cyclohexane carboxylate phenyl ester compound, cyanophenyl cyclohexane compound, cyano-substituted phenyl pyrimidine compound, alkoxy-substituted phenylpyrimidine compound, phenyldioxane compound, tolan compound and alkenylcyclohexyl benzonitrile compound. In addition, high molecular liquid crystal molecules are also preferred.

[0042]

The discotic liquid crystal molecule includes, for example, compounds described in various literatures (C.Destrade, et al., Mol. crysr. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); Quarterly Journal of Chemical Review, No. 22, Chemistry of Liquid Crystal, chapter 5 and chapter 10, second paragraph, edited by Chemical Society of Japan (1994); B. Kohne et al., Angew, Chem. Soc. Chem. Comm. page 1794 (1985); J.Zhang et al., J.Am.Chem.Soc., Vol 116, page 2655 (1994)), and

each gazette of JP-A-5-5837, JP-A-8-27284, JP-A-8-334621 and JP-A-9-104656. Those structure-variable bodies whose structure is variable by electric field may be used alone or two or more of them may be used in combination.

[0043]

The structure-variable body whose structure is variable by heat includes, for example, those showing thermal expansion or thermal shrinkage, etc. such as materials showing crystal melting and materials showing crystallization by heat, thermoplastic materials, thermosetting materials and the liquid crystal molecules.

[0044]

The thermoplastic materials include, for example, thermoplastic resins, specifically, polyethylene, polypropylene, polyvinyl chloride, polystyrene, polyvinylidene chloride, fluoro resin, polymethyl methacrylate, etc, polycondensation type polyamide, polyester, polycarbonate, polyphenylene oxide, polyaddition type thermoplastic polyurethane, ring-opening polymerization type polyacetal, etc. The thermosetting materials include, for example, thermosetting resins, specifically, urea resin, melamine resin and phenol resin, etc. Those structure-variable bodies whose structure is variable by heat may be used alone, or one or more of them may be used in combination.

[0045]

As the structure-variable bodies described above, those which can change the structure reversibly are preferred since they can be applied suitably to various applications which require control of change in color development. In view of the above, geometric isomers and liquid crystal molecules are preferred, with the geometric isomers being more preferred.

[0046]

Although the geometric isomers have no particular restriction so long as the structure is variable by light, they include cis-trans isomers, syn-anti isomers, and compounds having a structure containing an azo-group ($-N=N-$), for example, azo compounds and azoxy compounds are especially preferred.

[0047]

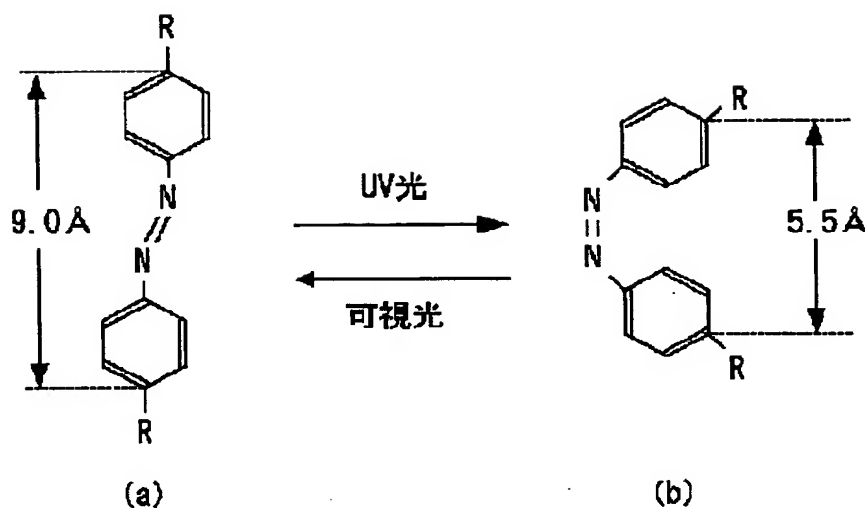
The azo compound includes, for example, an azobenzene compound, azomethane compound, azodicarbonamide compound, azodicarboxylic acid diethyl compound. The azoxy compound includes, for example, azoxy dibenzoic acid compound and azoxybenzene compound.

[0048]

A change of the structure of the azobenzene compound when irradiated with light is shown below. The azobenzene compound (a trans isomer) has molecules having an absorption band in 300 to 400 nm, and having a length between the para-positions relative to azo groups in a benzene ring of about 9.0 Å ((a) illustrated below). By irradiating ultraviolet rays thereto, the structure is changed to that of an azobenzene (a cis isomer) having a molecule in which the length between the para-positions relative to the azo groups in the benzene ring of about 5.5 Å ((b) illustrated below), and the color development changes suitably.

[0049]

[Chemical 2]



300-400 nm	ABSORPTION BAND	400-500 nm
0.5D	DIPOLE MOMENT	3.1D

[0050]

The structure-variable body may be bonded to a straight chain of the rod-like body as shown in Fig. 2, may be bonded to a side chain as shown in Fig. 3 and may be bonded to both of a straight chain and a side chain, however, bonding to a straight chain of the rod-like body is preferred since it is excellent in the change of color development.

[0051]

In a case where the structure-variable body is bonded to a side chain of the rod-like body, the ratio of the structure-variable bodies based on the whole side chains of the rod-like body is not particularly restrictive, and is arbitrarily selected if required.

[0052]

It is preferred that the functional molecule of the invention can show

color development in view of visibility, discrimination, etc. The color development includes, for example, pigmenting color development based on a chemical structure represented by dyes and pigments, in which electrons transfer upon irradiation of light to show color development, and structural color development based on a physical structure shown in the color development of tropical fishes and scale of butterflies, in which the color tone is controlled by the thickness and the refractive index of the film (layer).

[0053]

The structural color development is color development caused on the surface of a structural color developing body as a result of light reflection of specified wave length depending on the thickness and the refractive index of the structural color developing body (film, layer) when external stimulation such as electric field, magnetic field, temperature or light (for example, natural light, infrared ray or ultraviolet ray) is given to the structural color developing body (film, layer) based on a multi-layered thin film interference theory as a basic principle of color development of scales of butterflies belonging to Morphinae, and the color tone can optionally be selected by the external stimulation as in a case of a surface of a chameleon.

[0054]

In the invention, the structural color development is preferred among the color developments, since the use of a dye or a pigment is not necessary thereby enabling to reduce liquid wastes of dyeing to save energy (water, electricity) to be used during the dyeing process, and in addition, it is friendly to humans and to global environment with no problem such as of skin rash due to the dye or the pigment.

[0055]

Here, the theory of the structural color development is shown below. As shown in Figs. 4 and 5, when light is irradiated to the film of the rod-like body, the wavelength (λ) of the coherent light due to the film is intensified under the condition shown in (1) below, and weakened under the condition shown in (2) below.

[0056]

[Mathematical 1]

$$\lambda = \frac{2 t l}{m} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{4 t l}{2 m - 1} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \quad (2)$$

[0057]

In the formulas (1) and (2), λ represents a wavelength (nm) of coherent light, α represents an incident angle ($^\circ$) of light to the film, t represents a thickness of the film (nm), l represents a number of films, n represents a refractive index of the film and m is an integer of 1 or more.

[0058]

The thickness of the film is preferably 810 nm or less, and more preferably, from 10 nm to 810 nm. The color (wavelength) of the structural color development can be changed by arbitrarily changing the thickness, and in this case, application to color image formation is enabled.

[0059]

The film may be a monomolecular film, and may be a laminate film of the monomolecular films. The monomolecular film or a laminate film thereof

can be formed in accordance with, for example, Langmuir Blodgett method (LB method). In this case, a known LB film-forming apparatus (preferably includes, for example, NL-LB 400 NK-MWC manufactured by Nippon Laser & Electronics Laboratories, Co.) can be used.

[0060]

The monomolecular film can be formed on a substrate 50 using a pushing member 60 in a state where an oleophilic (hydrophobic) or amphiphilic functional molecule (a molecule composed of the rod-like body and the structure variable body) is floated on a water surface (on a water phase), or in a state where a hydrophilic or amphiphilic functional molecule is floated on an oil surface (on an oil phase), namely, as shown in Fig. 6, in a state where the functional molecule 1 is oriented, (incidentally, the structure-variable body is omitted in the drawing). By repeating this operation, the laminate film in which arbitrary number of the monomolecular films are laminated on the substrate 50 can be formed.

[0061]

In this case, the surface of the substrate 50 is arbitrarily preferably subject to a surface treatment previously for the purpose of facilitating the deposition or bonding of the functional molecule 1. In a case, for example, where the rod-like body 10 (for example, α -helix polypeptide) in the functional molecule 1 is hydrophilic, it is preferred that a surface treatment such as of a hydrophilizing treatment using octadecyl trimethylsiloxane, etc. is conducted previously.

[0062]

Incidentally, upon forming a monomolecular film of amphiphilic

functional molecules, as a state where the functional molecules are floated on an oil phase or a water phase, the oleophilic portions (hydrophobic portions) 10a of the rod-like body 10 are oriented while being in adjacent with each other and the hydrophilic portions 10b are oriented while being in adjacent with each other, on the water phase or the oil phase, as shown in Fig. 7, (incidentally, since the structure-variable bodies are omitted in the drawing, the functional molecule represents the rod-like body 10 per se).

[0063]

The description above is an example of a monomolecular film in which the functional molecules are oriented in the direction of a plane of the monomolecular film (in a horizontally lying state) or a laminate formed therefrom, and a monomolecular film in which the functional molecules are oriented in a direction of the thickness of the monomolecular film (in a vertically rising state) can be formed, for example, as follows. Namely, as shown in Fig. 8, first, the water (water phase) is made into an alkaline of about pH12 in a state where the amphiphilic rod-like bodies 10 (α -helix polypeptide) are floated (in a horizontally lying state) on a water surface (on a water phase). Then, the hydrophilic portion 10b in the rod-like body 10 (α -helix polypeptide) is made into a random structure by the release of the α -helix structure. In this case, the oleophilic portion (hydrophobic portion) 10a in the rod-like body 10 (α -helix polypeptide) keeps its α -helix structure. Next, the water (water phase) is made to an acidic state of about pH5. Then, the hydrophilic portion 10b in the rod-like body 10 (α -helix polypeptide) takes the α -helix structure again. In this case, when pushing the rod-like bodies 10 (α -helix polypeptide) with air from the side surface of a pressing member which is abutted to the rod-like body 10

(α -helix polypeptide), the hydrophilic portion 10b takes the α -helix structure toward the direction substantially perpendicular to the water surface in a water phase in a state where the rod-like bodies 10 are in a state being vertically rising relative to the water (water phase) as they are. Then, as described using Fig. 6, the rod like bodies 10 (α -helix polypeptide), which are in an oriented state as they are, are pushed onto the substrate 50 by using the pushing member 60, thereby capable of forming a monomolecular film on the substrate 50. By repeating the operation, a laminate film in which an arbitrary number of the monomolecular films are laminated on the substrate 50 can be formed.

[0064]

The functional molecule of the invention is variable in the structure by stimulation such as light, electric field or heat, and biodegradable hence environmentally friendly, so that they can be used preferably in various fields such as of membranes, films and image forming elements, and can be used especially preferably in the functional film of the invention to be described below.

[0065]

The functional film of the invention is prepared by forming the functional molecules of the invention into a film-like shape.

[0066]

The method of the formation is not particularly restrictive, and can be arbitrarily selected depending on the purpose. In a case where the rod-like body in the functional molecule is amphiphilic, however, the functional film can be obtained by forming an emulsion containing the functional molecules.

[0067]

The emulsion may be in the form of oil-in-water type droplets, or may be water-in-oil droplets, however, the water-in-oil droplets are preferred since the solvent component can be removed easily.

[0068]

In a case of an oil-in-water type emulsion, an aqueous medium such as water or alcohol is preferred as a solvent to be used. In a case of a water-in-oil type emulsion, the organic solvents described above are preferred as the solvent to be used.

[0069]

The amount of the functional molecules to be added in the emulsion is not particularly restrictive so long as it is such an amount that film formation can be achieved, and can be arbitrarily selected depending on the purpose.

[0070]

As the method of the formation is not particularly restrictive, and known film-forming methods are preferably adopted, and the film-forming method preferably includes, for example, a method of coating the emulsion on a flat plate and removing the solvent component in the emulsion by evaporation, etc. Incidentally, as the coating method, those described above are preferred.

[0071]

The coating method is not particularly restrictive, and includes known methods, for example, blade coating method, kneader coating method, spin coating method, bar coating method and curtain coating method.

[0072]

Further, in a case where the rod-like body in the functional molecule is hydrophilic, a method of forming a complex with an ionic lipid into a film-like

shape is adopted. Specifically, a method of mixing, etc. an aqueous solution or a water dispersion of the rod-like bodies and an aqueous dispersion of the ionic lipid, thereby obtaining a complex of the rod-like bodies and the ionic lipid as a precipitate, etc. and then dissolving the complex in an organic solvent, coating the solution on a flat plate and removing the organic solvent by evaporation, etc. is preferred.

[0073]

Incidentally, in this case, it is preferable for the rod-like body to have an ionic site, and in case the rod-like body is α -helix polypeptide, for example, it is preferred that the α -helix polypeptide has an ionic site based on the acidic amino acid or the basic amino acid, or an ionic site to which a known ionic group is introduced.

[0074]

The ionic lipid is not particularly restrictive so long as it may be those positively or negatively charged, and can be selected arbitrarily depending on the purpose. Cationic lipids and anionic lipids are preferred, and among them, those in which association force of the ionic lipids with each other is weak and are flexible per se are preferred from a viewpoint of keeping the rod-like state of the rod-like body when forming complexes by statically interacting with the rod-like bodies.

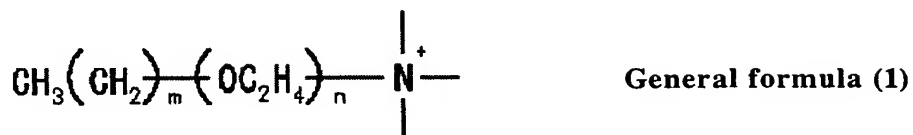
[0075]

The cationic lipid is not particularly restrictive so long as it exhibits a cationic property, and includes those being cationic per se and those to which a cationic group is introduced to a known lipid. For example, a monoalkyl type cationic lipid represented by the following general formula (1) and a dialkyl type

cationic lipid represented by the general formula (2), (3) or (4) described below are preferred.

[0076]

[Chemical 3]

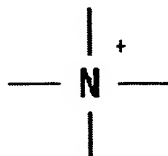


[0077]

In the general formula (1), m represents an integer of from 7 to 13, n represents an integer of from 4 to 15, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m-$ represents a hydrophobic alkyl chain moiety made from long alkyl chains and $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-$ represents a hydrophilic spacer moiety made from oligoethylene oxide chains. Further, the moiety represented by the following formula is an ammonium hydrophilic portion, and a group to be bonded to the N atom directly other than the oligoethylene oxide chain preferably includes, for example, a hydrogen atom, a lower hydrocarbon group (preferably methyl group, etc.).

[0078]

[Chemical 4]



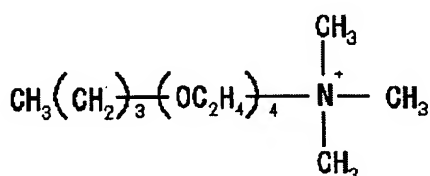
[0079]

As specific examples of the monoalkyl type cationic lipid represented by the general formula (1) described above, an

N,N,N-trimethyl-N-(3,6,9,12-tetraoxadocosyl)ammonium salt represented by the following formula (1)-1, an N,N,N-trimethyl-N-(3,6,9,12,15,18,21,24-octaoxate tratriacontyl)ammonium salt represented by the following formula (1)-2, etc. are preferred.

[0080]

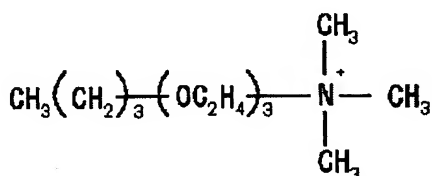
[Chemical 5]



Formula (1)-1

[0081]

[Chemical 6]



Formula (1)-2

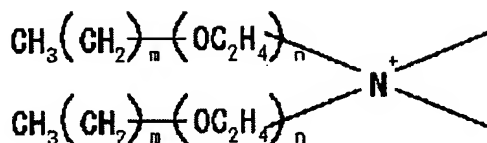
[0082]

In the monoalkyl-type cationic lipid represented by the general formula (1), a hydrophobic alkyl chain moiety formed from long alkyl chains is situated between the hydrophilic spacer moiety formed from the oligoethylene oxide chains and the ammonium hydrophilic moiety, however, a rigid moiety such as a C₁-C₅ lower alkyl group, a diphenylazomethine group, a biphenyl group, a naphthalene group or an anthracene group may be situated, as a non-hydrophilic spacer moiety, instead of the hydrophobic alkyl chain moiety formed from the long alkyl chains. Alternatively, the non-hydrophilic spacer moiety may be situated between the hydrophobic alkyl chain moiety formed from the long alkyl

chains and the hydrophilic spacer moiety.

[0083]

[Chemical 7]



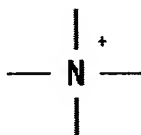
General formula (2)

[0084]

In the general formula (2), m represents an integer of from 6 to 10, n represents an integer of from 2 to 20, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m-$ represents a hydrophobic alkyl chain moiety, $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-$ represents a hydrophilic spacer moiety formed from oligoethylene oxide chains, the moiety represented by the following formula represents an ammonium hydrophilic portion, and the group to be bonded directly to the N atom other than the oligoethylene oxide chain includes, for example, a hydrogen atom and a lower hydrocarbon group (preferably, a methyl group, etc.).

[0085]

[Chemical 8]



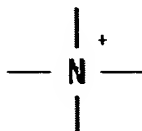
[0086]

[Chemical 9]



In the general formula (3), m represents an integer of from 5 to 11, n represents an integer of from 5 to 15, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m-$ represents a hydrophobic alkyl chain moiety, $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-$ represents a hydrophilic spacer moiety formed from oligoethylene oxide chains, the moiety represented by the following formula represents an ammonium hydrophilic portion, and the group to be bonded directly to the N atom other than the oligoethylene oxide chain includes, for example, a hydrogen atom and a lower hydrocarbon group (preferably, a methyl group, etc.), and the residual moiety is the non-hydrophilic spacer moiety.

[Chemical 10]



[Chemical 11]

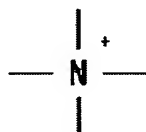


30

In the general formula (4), m represents an integer of from 5 to 11, n represents an integer of from 5 to 15, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m$ - represents a hydrophobic alkyl chain moiety, $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n$ - represents a hydrophilic spacer moiety formed from oligoethylene oxide chains, the moiety represented by the following formula is an ammonium hydrophilic moiety, and the group to be bonded directly to the N atom other than the oligoethylene oxide chain includes, for example, a hydrogen atom and a lower hydrocarbon group (preferably, a methyl group, etc.), and the residual moiety is the non-hydrophilic spacer portion as an acetyl group-containing glutamic acid residue.

[0091]

[Chemical 12]

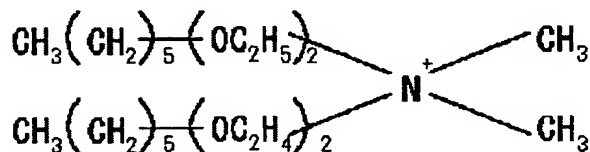


[0092]

Specific examples of the dialkyl type cationic lipid represented by the general formula (2) include an N,N-dimethyl-N,N-di(3,6-dioxadodecyl)ammonium salt represented by the following formula (2)-1.

[0093]

[Chemical 13]



Formula (2)-1

[0094]

The anionic lipid is not particularly restrictive so long as it exhibits an anionic property, and it may be anionic per se, and may be a known lipid to which an anionic group is introduced, for example, a phosphatidyl ester and ganglioside.

[0095]

The weight ratio between the rod-like body and the ionic lipid in the complex (rod-like body : ionic lipid) is not particularly restrictive and can arbitrarily be selected depending on the purpose, however, it is usually from about 1:10 to 10:1.

[0096]

The organic solvent is not particularly restrictive, and can be arbitrarily selected from known organic solvents, and includes, for example, alcohols such as methanol and ethanol, chlorine-based solvents such as chloroform, aromatic type solvents such as toluene and an ester-based solvent such as ethyl acetate. Those organic solvents may be used alone, or two or more of them may be used in combination.

[0097]

The condition for the film-formation is not particularly restrictive and can arbitrarily be selected depending on the material to be used and the thickness of the film.

[0098]

In the complex, as shown in Fig. 9 for the rod-like body, an ionic lipid 20 interacts statically with the ionic site 10c in the rod-like body 10.

[0099]

As shown in Fig. 10, a plurality of complexes in which the ionic lipid 20

interacts statically with the ionic part 10c in the rod-like body 10 are oriented in the functional film formed by using the complexes.

[0100]

The functional film may be a non-stretched film or a stretched film, however, the stretched film is preferred since the rod-like bodies are oriented in the direction of the stretching to remarkably improve the strength. In a case of the stretched film, it can be stretched by about two to three times the non-stretched film.

[0101]

The thickness of the functional film is not particularly restrictive, and can be arbitrarily selected depending on the application or the like of the film, however, it is generally about from 50 Å to 0.1 mm, and is preferably 810 nm or less and more preferably from 350 nm to 810 nm from a view point of causing the structural color development. The thickness of 810 nm or less is preferred since a functional film exhibiting color development based on the structural color development can be provided and, further, when stimulation (light, electric field, heat, etc.) is exerted on the functional film, the color (wavelength) of the structural color development can be changed to provide a film having the color changed, which enables application to fields of color image-formation, etc.

[0102]

When stimulation (light, electric field, heat, etc.) is exerted on the functional film, the structure of the structure-variable body in the functional molecule which forms the functional film changes. Therefore, the thickness of the functional film can be changed at will by the change of the structure of the structure-variable body. For example, in a case where the functional film is

formed using the functional molecule having an azobenzene compound as the structure-variable body and an α -helix polypeptide as the rod-like body, when visible rays are irradiated to a functional film 100, as shown in Fig. 11, the thickness is changed compared with a case where UV-rays are irradiated, thus, the thickness can be changed at will depending on the kind of the irradiation light.

[0103]

When the thickness of the functional film is set so that the structural color development is exhibited when UV-rays are irradiated, and the structural color development is not exhibited when visible rays are irradiated, a functional film capable of exhibiting the structural color development in an ON-OFF manner can be achieved. Further, the thickness of the functional film is set so that color development based on the structural color development is exhibited upon irradiation of UV-rays and other color development is exhibited upon irradiation of visible rays, a functional film in which the structural color development can be changed to two colors can be achieved.

[0104]

The functional film is variable in the thickness, biodegradable and safe, available easily at low cost and can be used suitably as a functional film in various kinds of fields.

[0105]

[Examples]

Examples of the invention is to be explained below, however, the invention is not at all limited to those examples.

[0106]

First, a monomolecular film of α -helix polypeptide was formed on a silicon substrate, and further, the same monomolecular film is laminated on the monomolecular film described above, to form a laminate film and the relationship between the number of the laminations and the structural color development was examined.

[0107]

As the α -helix polypeptide, a poly(n-hexyl L-glutamate (hereinafter sometimes referred to as "PHeLG") having a glutamic acid in which a hydrogen atom of a carboxyl group was substituted with an n-hexyl group as a monomer unit, was used. The PHeLG was obtained by polymerization reaction of an L-glutamic acid/ γ -methylester using benzylamine as a polymerization initiator, and the degree of polymerization measured by $^1\text{H-NMR}$ measurement was 114. As the substrate, a silicone substrate (manufactured by Shin-etsu Chemical Co. Ltd.) subjected to surface treatment with octadecyl trimethoxysilane (manufactured by Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd.) was used. The monomolecular film was formed by using an L-B film-forming apparatus (NL-LB 400NK-MWC, manufactured by Nippon Laser & Electronics Laboratory Co.). In the PHeLG, the pitch of the spirals of the α -helix was 0.15 (nm/amino acid residue) and the diameter of the α -helix was 1.5 (nm).

[0108]

With respect to a laminate film formed by laminating 120 layers of the monomolecular films, measurement of FT-IR spectrum was conducted, then four peaks were obtained. One is a peak at 1738 cm^{-1} based on a C=O group of the side chain. Another one is a strong peak at 1656 cm^{-1} based on an amide group I in the α -helix structure. Other one is a weak peak at 1626 cm^{-1} based on an

amide group in the β -structure. The last one is a peak at 1551 cm^{-1} based on an amide group II in the α -helix structure. From the results of the measurement for the FT-IR spectrum, it was confirmed that the PHeLG molecule maintains the α -helix structure in the monomolecule.

[0109]

Since the monomolecular film based on the PHeLG has a thickness of 32 nm when laminating 20 layers of the monomolecular films based on the PHeLG, the thickness per 1 layer was found to be 1.6 nm by calculation.

[0110]

Next, the relationship between the number of laminations in the laminate film composed of the monomolecular films and the structural color development was examined. Then, it was confirmed that each of lamination films prepared by laminating 60 layers, 70 layers and 80 layers of the monomolecular films exhibited visible ray reflection spectrum as shown in Fig. 12. Further, a laminate film prepared by laminating from 40 to 50 layers of the monomolecular films exhibited brown structural color development, a laminate film prepared by laminating from 60 to 70 layers of the monomolecular films showed dark blue color (dark blue, deep blue color), a laminate prepared by laminating 80 to 100 layers of the monomolecular films exhibited bright blue color (light blue, pale blue color), a laminate film prepared by laminating approximately up to 120 layers of the monomolecular films exhibited a yellow color, and a laminate film prepared by laminating up to 160 layers of the monomolecular films exhibited a red violet color.

[0111]

Specifically, as shown in Fig. 13, visible ray reflection spectra with

respect to the laminate film prepared by laminating 40 layers of the monomolecular films, the laminate film prepared by 80 layers of the monomolecular films and the laminate film prepared by laminating 120 layers of the monomolecular films were shown as follows. The lamination film of 80 layers showed a maximum peak of a reflectance (%) at 418 nm, and provided a blue color. On the other hand, the laminate film of 40 layers showed a minimum reflectance (%) at 456 nm and provided a brown color (dark orange color) which was a complementary color of blue. On the other hand, the laminate film of 120 layers showed a maximum peak of reflectance (%) at 619 nm and showed a minimum reflectance (%) at 409 nm, and provided a yellow color based on the light of 619 nm intensified by the weakened light having a wavelength of 409 nm.

[0112]

The wavelength(λ) of the visible ray reflection spectrum is influenced by the incident angle(α) of light to the laminate film based on the monomolecular films, and the condition in which the wavelength(λ) is intensified is shown in (1) below, and the condition in which the wavelength(λ) is weakened is as shown in (2) below.

[0113]

[Mathematical 2]

$$\lambda = \frac{2 t l}{m} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{4 t l}{2 m - 1} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \quad (2)$$

[0114]

In the formula (1) and the formula (2), λ represents a wavelength(nm) of coherent light, α represents an incident angle($^{\circ}$) of the light to the monomolecular films or the laminate film, t represents a thickness (nm) of the monomolecular film, l represents a number of the monomolecular films, n represents a refractive index of the monomolecular film, and m represents an integer of 1 or more.

[0115]

Then, relationship between the wavelength (λ) of the visible ray reflection spectrum and the incident angle (α) of the light to the laminate film based on the monomolecular films was examined. As shown in Fig. 14, measured values for the five wavelengths (λ) of reflective spectra relative to the five incident angles(α) were substantially agreed with the wavelengths (λ s) calculated by the formulas (1) and (2) described above. Incidentally, in Fig. 14, the “solid rhombic shape” means the minimum spectrum for the laminate of 40 layers, the “hollow square” means the maximum spectrum for the laminate of 80 layers, the “hollow circle” means the maximum spectrum for the laminate of 120 layers, and “solid circle” means the minimum spectrum for the laminate of 120 layers. Then, the line I was the one calculated by the formula (1) described above under the conditions of $l=120$ and $m=1$, the line II is the one calculated by the formula (I) described above under the conditions of $l=80$ and $m=1$, or calculated by the formula (2) described above under the conditions of $l=40$ and $m=1$, or calculated by the formula (2) described above under the conditions of $l=120$ and $m=2$, each under the conditions of $t=1.7$ (nm) and $n=1.6$ (those three lines of calculation results are substantially overlapped with each other).

[0116] (Example 1)

First, an α -helix copolypeptide PLLZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈) was prepared as the α -helix polypeptide of the rod-like body in a manner as described below. Namely, polymerization of N^ε-carbobenzoxy L-lysine N^α-carboxy acid anhydride (LLZ-NCA) was conducted using n-hexylamine as an initiator, successively, polymerization of γ -methyl L-glutamate N-carboxylic acid anhydride (MLG-NCA) was conducted to prepare a block copolypeptide PLLZ₂₅-PMLG₆₀ having a degree of polymerization for the PLLZ segment of 25 and the degree of copolymerization for the PMLG segment of 60. Then, the PMLG segment was partially hydrolyzed into L-glutamic acid (LGA) to form an α -helix copolypeptide PLLZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈). Then, azobenzene was bonded to the circumferential surface of the α -helix copolypeptide PLLZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈) to obtain a functional molecule. In the α -helix copolypeptide PLLZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈) of the functional molecule, 10% of the total side chains were azobenzene.

[0117]

An emulsion containing the functional molecules was coated on a flat plate and dried, whereby a functional film made from the functional molecules was formed. The functional film had a thickness of 128 nm, and it was confirmed that when UV rays are irradiated to the functional film, the thickness of the functional film was increased, when visible rays are irradiated thereto, the thickness of the functional film was reduced, and the thickness was changed at will by the irradiation of visible rays or UV-rays. Further, the functional film exhibited a color of a reflection wavelength of 418 nm when irradiated with visible rays, and it exhibited a color of a reflection wavelength of 619 nm when irradiated with UV-rays.

[0118] [Example 2]

A functional film was formed in the same manner as in Example 1 except for using a functional molecule in which azobenzene was bonded to both ends of the α -helix copolypeptide PLLZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈) not to the circumferential surface thereof as in Example 1, forming the functional molecule into a complex together with a cationic lipid to be described below, dissolving the complex in an organic solvent, then coating the solution on a flat plate, and evaporating the organic solvent to form a film. Then, evaluation same as in Example 1 was conducted for the functional film, and results similar to those in Example 1 were obtained.

[0119]

As the cationic lipid, N,N,N-trimethyl-N-(3,6,9,12-tetraoxadocosyl) ammonium bromide was prepared in a manner as follows. Namely, 1.0 g of sodium was added to 65.0 g of tetraethylene glycol and dissolved at a room temperature. A dried benzene solution containing 8.0 g of 1-bromodecane was added dropwise thereto while stirring, followed by heating for reflux for one night. After cooling, concentrated sulfuric acid was added for neutralization, the solvent was evaporated, distillation was conducted under reduced pressure to obtain 6.17 g of 3,6,9,12-tetraoxadocosanol as a colorless transparent oily matter. 2.0 g portion of the resultant material and 0.5 g of dried pyridine were dissolved in dried benzene, to which a dried benzene solution containing 1.0 g of thionylbromide was added dropwise while stirring. After separation of the precipitated white precipitate through filtration, a dried benzene solution containing 1.0 g of thionylbromide was added dropwise again while stirring. After refluxing for one night, ethanol was added to decompose excessive

thionylbromide, the solvent was evaporated, and the residue was distilled under reduced pressure to obtain 1.8 g of 1-bromo-3,6,9,12-tetraoxadocosane. 1.5 g portion of the resultant material was dissolved in ethanol, to which a trimethylamine gas was blown, the resultant material was stirred in a tightly sealed state at room temperature for 3 days. The solvent was evaporated, and the target material was separated from the residue through an open column to prepare 1.5 g of N,N,N-trimethyl-N-(3,6,9,12-tetraoxadocosyl)ammonium bromide.

[0120]

Then, 50.0 mg of the α -helix copolypeptide PLLZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈) was dissolved in 20 ml of water, a solution in which 68.3 mg of the N,N,N-trimethyl-N-(3,6,9,12-tetraoxadocosyl)ammonium bromide as the cationic lipid was dispersed in 20 ml of water was added thereto while stirring under ice cooling, then white fibrous precipitation was formed promptly. After stirring as it is under ice cooling for 30 min, the precipitate was recovered by centrifugal separation followed by freeze-drying. The obtained white fibrous powder was dissolved in 15 ml of chloroform/ethanol (4:1), filtration was conducted to remove insoluble matters. The filtrate was added dropwise in diethylether to reprecipitate a white fibrous material. The precipitate was recovered again by centrifugal separation, vacuum-dried to obtain 80.4 mg of an α -helix lipid complex (α -helix copolypeptide PLLZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈)/N,N,N-trimethyl-N-(3,6,9,12-tetraoxadocosyl)ammonium bromide complex) in a state of white fibrous powder.

[0121]

The obtained white fibrous powder was subjected to elemental analysis

to obtain an elemental ratio between carbon and nitrogen. As a result, it was confirmed that the cationic lipid was bonded to the anionic groups of the α -helix at 1:1.

[0122]

[Effect of the Invention]

According to the invention, a functional molecule whose structure is variable, being biodegradable hence environmentally friendly, and suitably used for various kinds of fields, and a functional film prepared by using the functional molecules, being a variable in thickness and suitably used for various kinds of fields can be provided.

[Brief Explanation of the Drawings]

[Fig. 1] Fig. 1 is a schematic explanatory view showing one embodiment of the amphiphilic rod-like body.

[Fig. 2] Fig. 2 is a schematic explanatory view showing a mode having a structure-variable body in one end (straight chain) of the rod-like body as one embodiment of the functional molecule according to the invention.

[Fig. 3] Fig. 3 is a schematic explanatory view showing a mode having a structure-variable body on the circumferential surface (side chains) of the rod-like body as one embodiment of the functional molecule according to the invention.

[Fig. 4] Fig. 4 is a schematic view for explaining the interference of light due to the monomolecular film formed from the functional molecules of the invention formed on a substrate.

[Fig. 5] Fig. 5 is a schematic view for explaining a theory of the structural color development.

[Fig. 6] Fig. 6 is a schematic explanatory view showing the formation of the monomolecular film based on the functional molecules according to the invention.

[Fig. 7] Fig. 7 is a schematic explanatory view showing one embodiment of the amphiphilic functional molecules in a state being oriented on water (water phase).

[Fig. 8] Fig. 8 is a schematic explanatory view showing one example of a method of allowing amphiphilic functional molecules to vertically rise on water (water phase).

[Fig. 9] Fig. 9 is a schematic explanatory view showing one embodiment of a functional molecule according to the invention, which is formed into a complex together with a cationic lipid.

[Fig. 10] Fig. 10 is a schematic explanatory view showing one embodiment of a functional film according to the invention, formed using the functional molecules shown in Fig. 9.

[Fig. 11] Fig. 11 is a schematic explanatory view showing one embodiment of the functional film according to the invention.

[Fig. 12] Fig. 12 is a graph showing a relationship between the wavelengths of the structural color development by laminate films (60 layers, 70 layers and 80 layers) prepared by laminating the monomolecular films formed from the functional molecules according to the invention, and the thickness of the laminate films.

[Fig. 13] Fig. 13 is a graph showing a relationship between the wavelength of the structural color development by laminate films (40 layers, 80 layers and 120 layers) prepared by laminating the monomolecular films formed from the

functional molecules according to the invention, and the thickness of the laminate films.

[Fig. 14] Fig. 14 is a graph showing a relationship between an incident angle ($^{\circ}$) of light to laminate films (40 layers, 80 layers and 120 layers) prepared by laminating monomolecular films formed from the functional monomolecules according to the invention, and a reflection wavelength λ (nm).

[Explanation of Reference Numerals]

- 1 functional molecule
- 10 rod-like body
- 10a oleophilic part (hydrophobic part)
- 10b hydrophilic part
- 10c ionic part
- 20 ionic lipid
- 30 structure-variable body
- 50 substrate
- 60 pushing member
- 100 functional film

FIG. 1

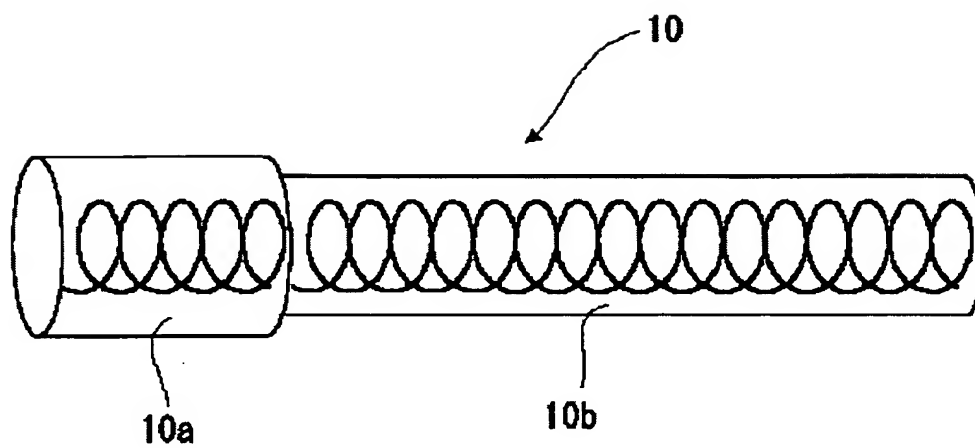


Fig. 2

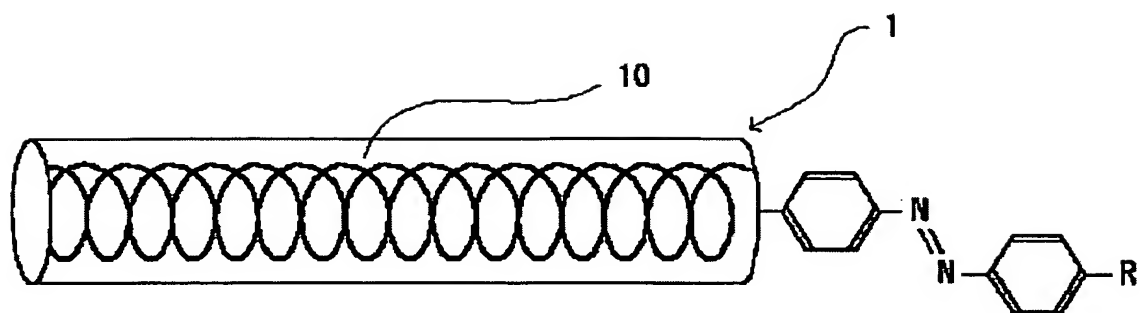


Fig. 3

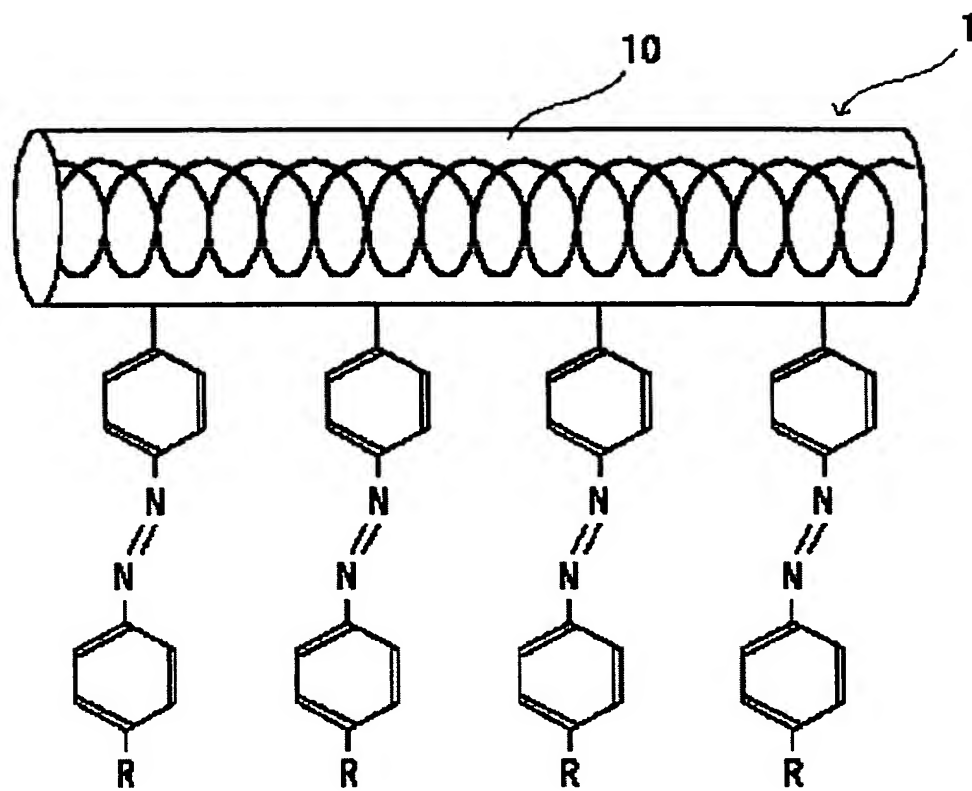


Fig. 4

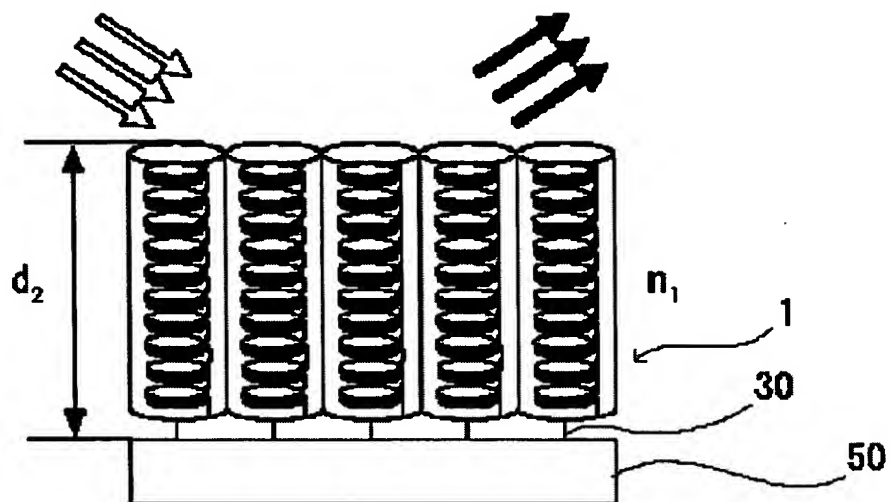


Fig. 5

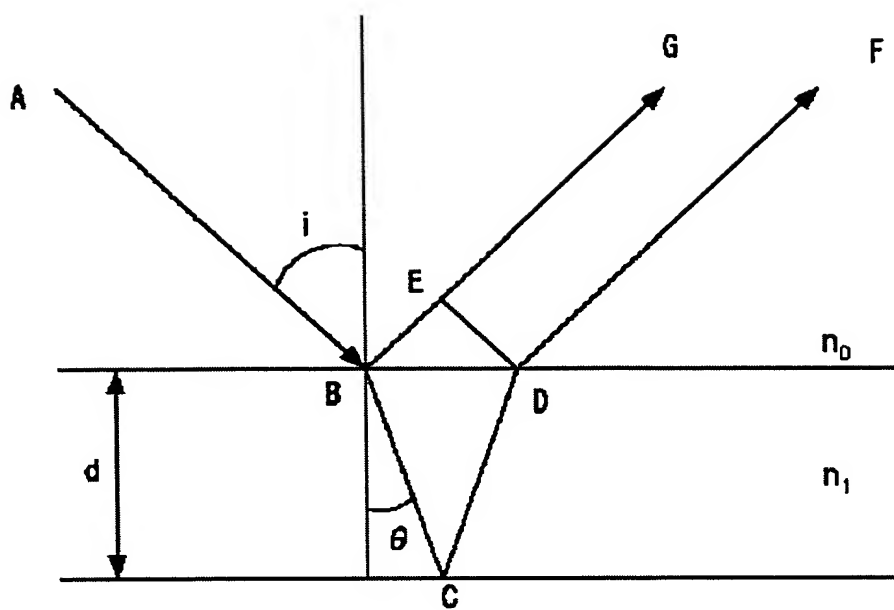


Fig. 6

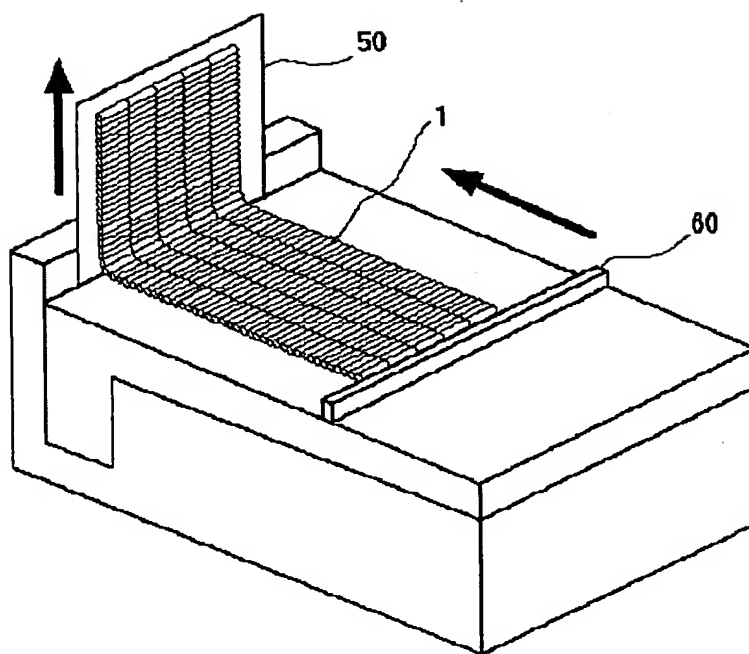


Fig. 7

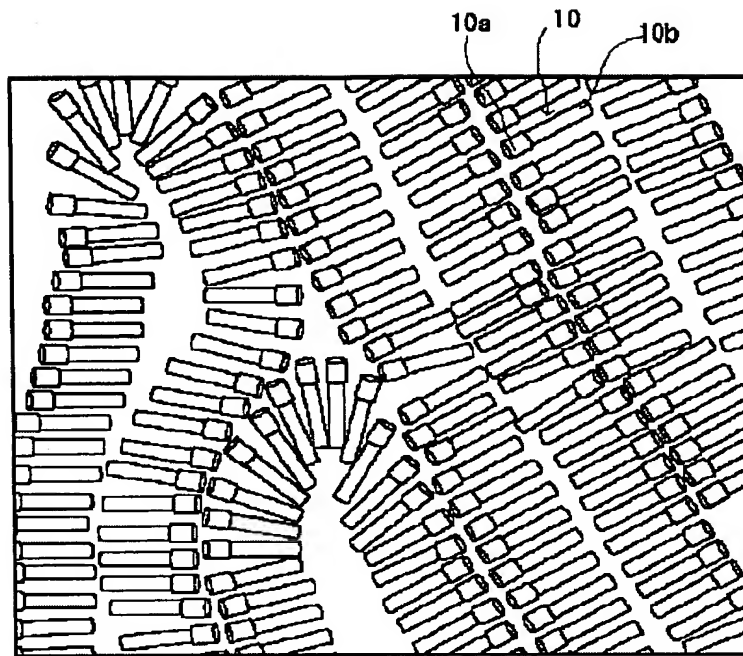


Fig. 8

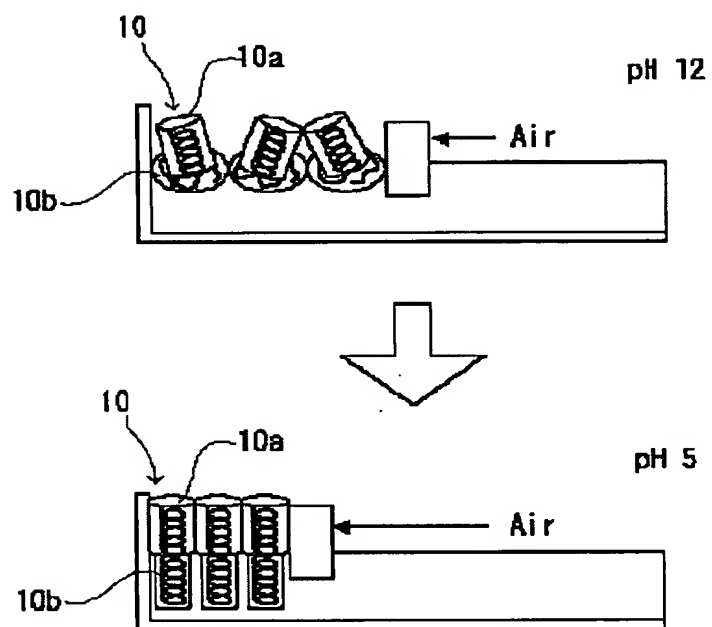


Fig. 9

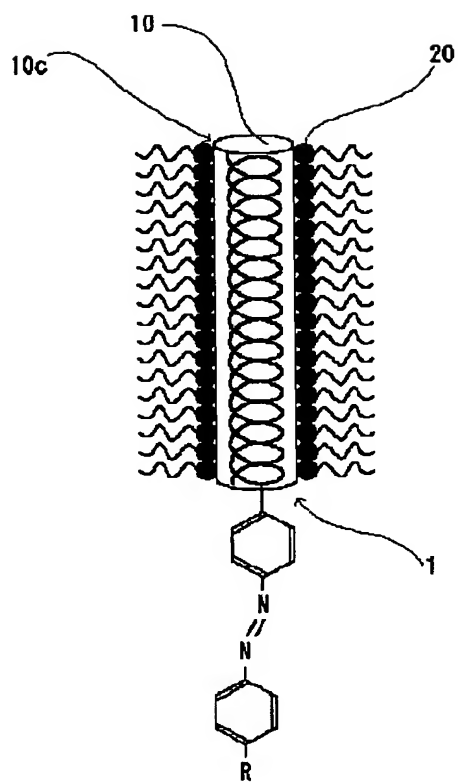


Fig. 10

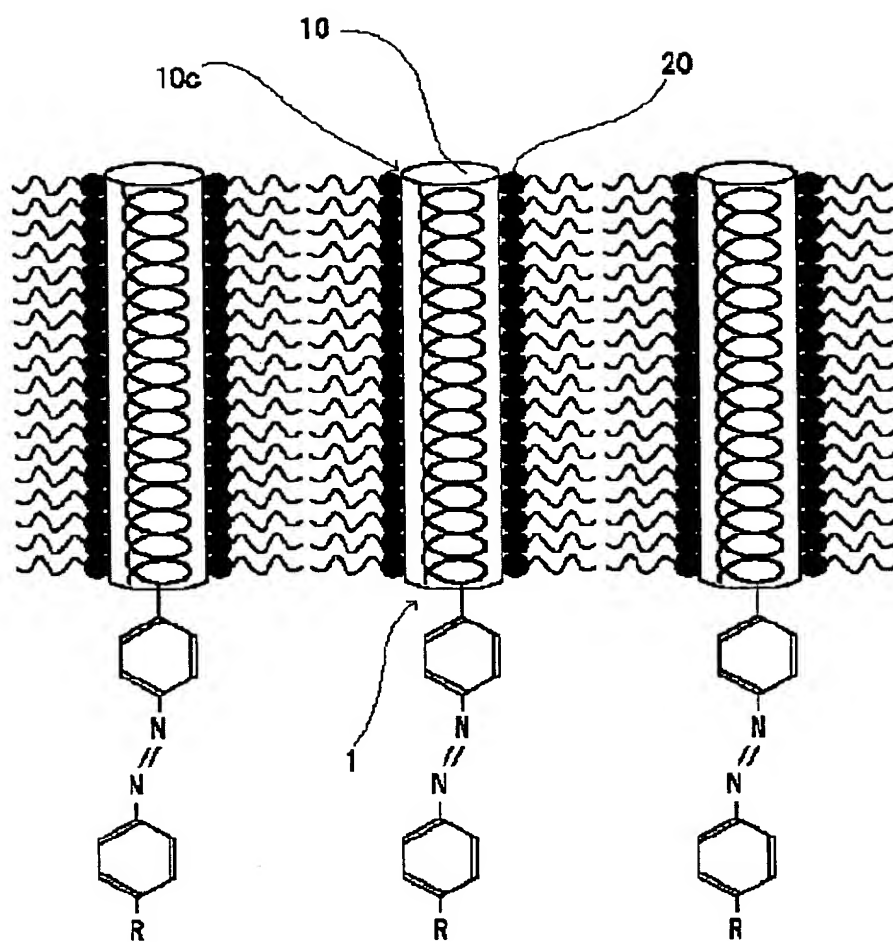


Fig. 11

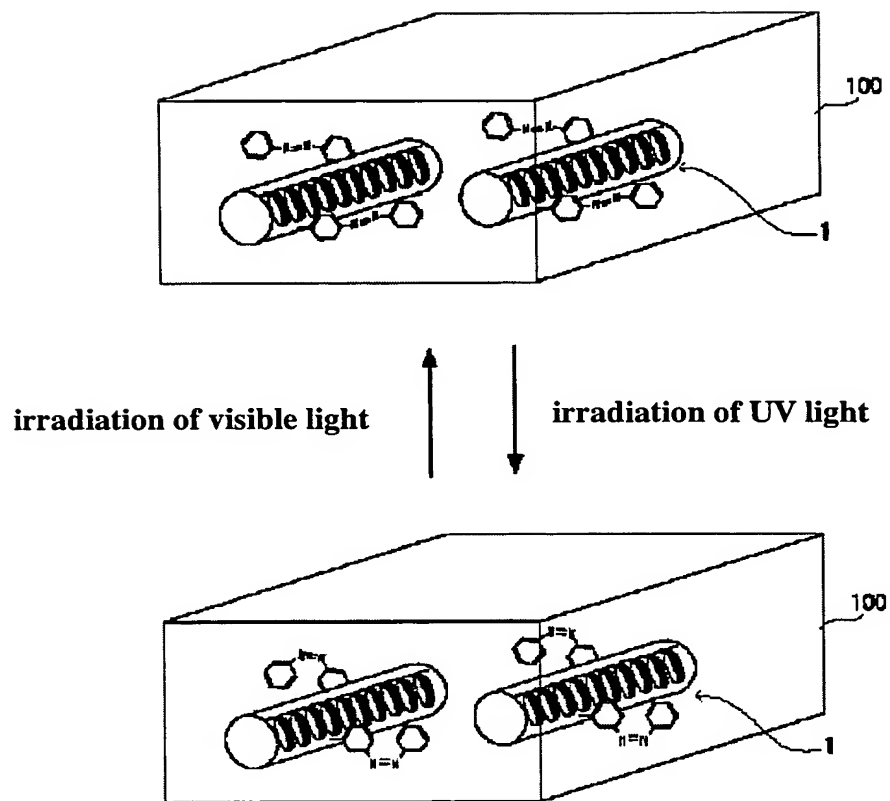


Fig. 12

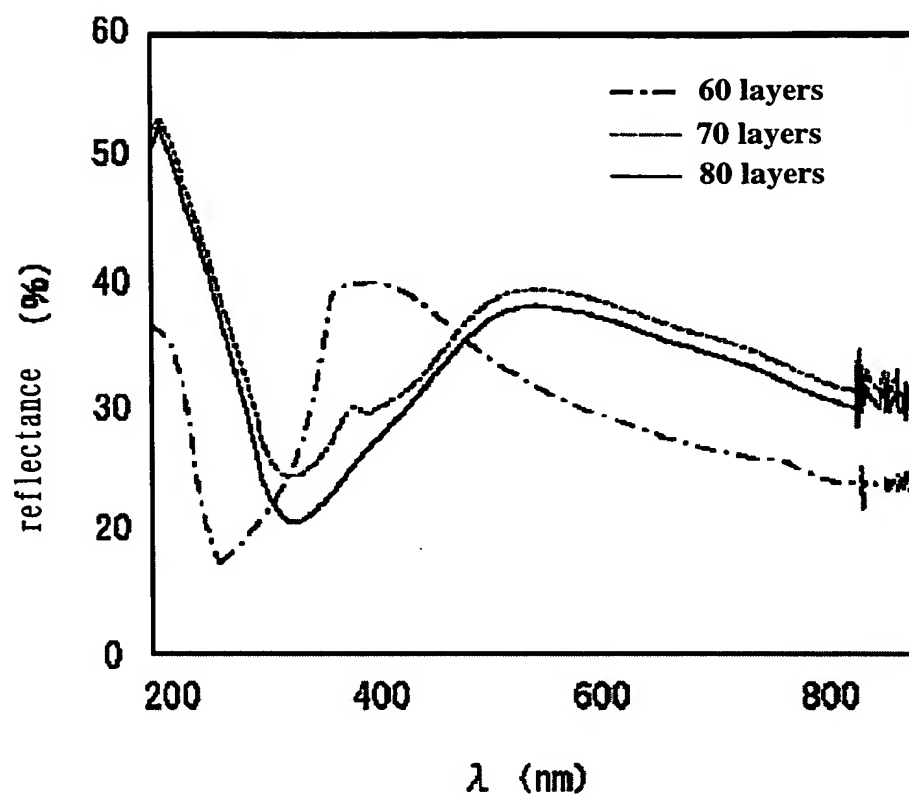


Fig. 13

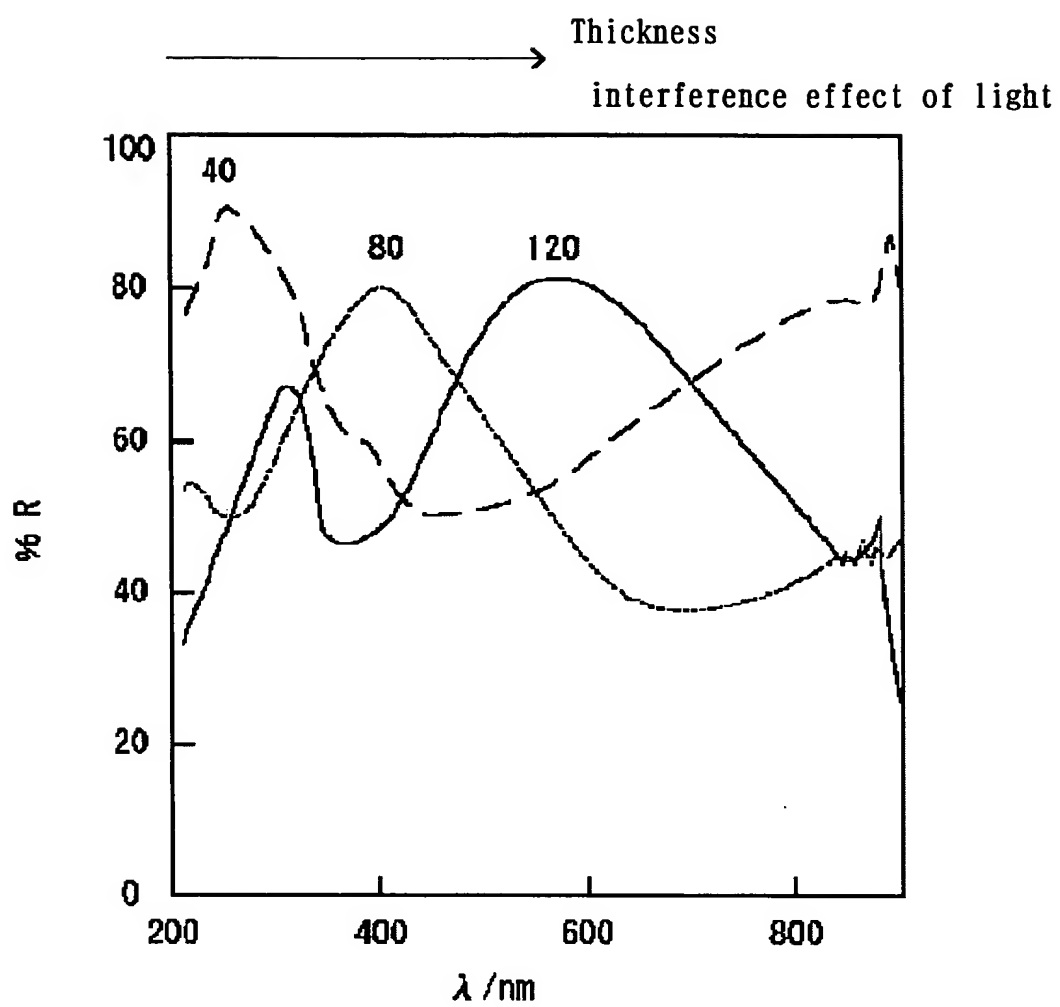
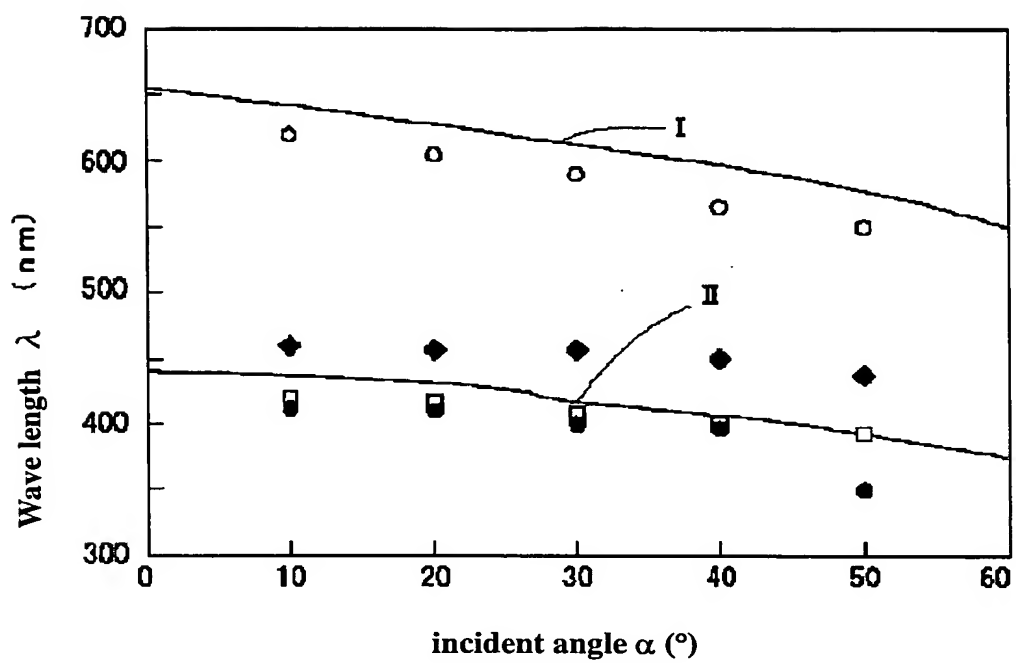


Fig. 14



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-285138
(P2002-285138A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	L 4 F 0 7 1 U
C 0 8 J 5/18	C E P C F G	C 0 8 J 5/18	C E P C F G
// C 0 8 L 3:12		C 0 8 L 3:12	
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-86314(P2001-86314)

(22) 出願日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年11月28日
科学技術振興事業団主催の「平成12年度シンポジウム」
において文書をもって発表

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 木下 隆利

愛知県名古屋市中区名城2丁目2番地 城
北住宅8棟12号

(72) 発明者 鷺巣 信太郎

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100107515

弁理士 廣田 浩一 (外2名)

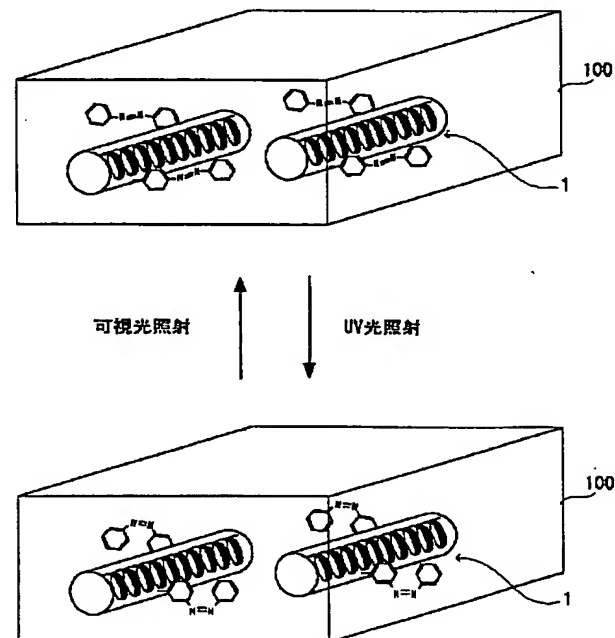
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性分子及び機能性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 構造が可変であり、生分解性で環境に優しい
機能性分子、及び該機能性分子を用いた厚みが可変であ
る機能性フィルムの提供。

【解決手段】 刺激により構造が可変する構造可変体
と、棒状体とを有してなる機能性分子である。構造型発
色を示す態様、棒状体の長さが810nm以下である態
様、棒状体が α -ヘリックス・ポリペプチド、DNA又
はアミロースである態様、構造可変体の構造が変化す
ることにより発色が変化する態様、構造可変体が光、熱
又は電場で構造が可変である態様、構造可変体が幾何異性
体、熱可塑性物質、熱硬化性物質又は液晶性分子である
態様、構造可変体がアゾベンゼン化合物である態様、構
造可変体が棒状体の直鎖又は側鎖に結合した態様、単分
子膜として用いられる態様、前記機能性分子をフィルム
状に成形してなる機能性フィルムである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 刺激により構造が可変である構造可変体と、棒状体とを有してなることを特徴とする機能性分子。

【請求項 2】 構造型発色を示す請求項 1 に記載の機能性分子。

【請求項 3】 棒状体の長さが 810 nm 以下である請求項 1 又は 2 に記載の機能性分子。

【請求項 4】 棒状体が α -ヘリックス・ポリペプチド、DNA 及びアミロースのいずれかである請求項 1 から 3 のいずれかに記載の機能性分子。

【請求項 5】 構造可変体の構造が変化することにより発色が変化する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の機能性分子。

【請求項 6】 構造可変体が光で構造が可変である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の機能性分子。

【請求項 7】 構造可変体が幾何異性体である請求項 6 に記載の機能性分子。

【請求項 8】 構造可変体が熱で構造が可変である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の機能性分子。

【請求項 9】 構造可変体が熱可塑性物質及び熱硬化性物質のいずれかである請求項 8 のいずれかに記載の機能性分子。

【請求項 10】 構造可変体が電場で構造が可変である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の機能性分子。

【請求項 11】 構造可変体が液晶性分子である請求項 10 に記載の機能性分子。

【請求項 12】 構造可変体がアゾベンゼン化合物である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の機能性分子。

【請求項 13】 構造可変体が棒状体の直鎖に結合した請求項 1 から 12 のいずれかに記載の機能性分子。

【請求項 14】 構造可変体が棒状体の側鎖に結合した請求項 1 から 12 のいずれかに記載の機能性分子。

【請求項 15】 単分子膜及び該単分子膜を積層した積層膜のいずれかとして用いられる請求項 1 から 14 に記載の機能性分子。

【請求項 16】 請求項 1 から 15 のいずれかに記載の機能性分子をフィルム状に成形してなることを特徴とする機能性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、構造が可変であり、生分解性で環境に優しい機能性分子、及び該機能性分子を用いた厚みが可変な機能性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】近時、ナノテクノロジーが注目を集めており、分子レベルでの機能制御に関する研究が盛んである。しかし、具体的に、どのような機能性分子がどのような用途に適用し得るかについては未だ十分な報告はなされていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、構造が可変であり、生分解性で環境に優しく、膜、フィルム、画像形成素子などの各種分野に好適な機能性分子、及び該機能性分子を用いた厚みが可変であり、各種分野に好適な機能性フィルムを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

<1> 刺激により構造が可変である構造可変体と、棒状体とを有してなることを特徴とする機能性分子である。

<2> 構造型発色を示す前記<1>に記載の機能性分子である。

<3> 棒状体の長さが 810 nm 以下である前記<1>又は<2>に記載の機能性分子である。

<4> 棒状体が α -ヘリックス・ポリペプチド、DNA 及びアミロースのいずれかである前記<1>から<3>のいずれかに記載の機能性分子である。

<5> 構造可変体の構造が変化することにより発色に変化する前記<1>から<4>のいずれかに記載の機能性分子である。

<6> 構造可変体が光で構造が可変である前記<1>から<5>のいずれかに記載の機能性分子である。

<7> 構造可変体が幾何異性体である前記<6>に記載の機能性分子である。

<8> 構造可変体が熱で構造が可変である前記<1>から<5>のいずれかに記載の機能性分子である。

<9> 構造可変体が熱可塑性物質及び熱硬化性物質のいずれかである前記<8>のいずれかに記載の機能性分子である。

<10> 構造可変体が電場で構造が可変である前記<1>から<5>のいずれかに記載の機能性分子である。

<11> 構造可変体が液晶性分子である前記<10>に記載の機能性分子である。

<12> 構造可変体がアゾベンゼン化合物である前記<1>から<5>のいずれかに記載の機能性分子である。

<13> 構造可変体が棒状体の直鎖に結合した前記<1>から<12>のいずれかに記載の機能性分子である。

<14> 構造可変体が棒状体の側鎖に結合した前記<1>から<12>のいずれかに記載の機能性分子である。

<15> 単分子膜及び該単分子膜を積層した積層膜として用いられる前記<1>から<14>に記載の機能性分子である。

<16> 前記<1>から<15>のいずれかに記載の機能性分子をフィルム状に成形してなることを特徴とする

る機能性フィルムである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明の機能性分子及び機能性フィルムについて説明する。本発明の機能性分子は、棒状体と、刺激により構造が可変である構造可変体とを有してなる。

【0006】＜棒状体＞前記棒状体としては、棒状であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、棒状無機物、棒状有機物のいずれであってもよいが、棒状有機物であるのが好ましい。

【0007】前記棒状有機物としては、例えば、生体高分子、多糖類などが挙げられる。前記生体高分子としては、例えば、繊維状蛋白、 α -ヘリックス・ポリペプチド、核酸（DNA、RNA）などが好適に挙げられる。該繊維状蛋白としては、例えば、 α -ケラチン、ミオシン、エビダマリン、フィブリノゲン、トロポマイシン、絹フィブロイン等の α -ヘリックス構造を有するものが挙げられる。前記多糖類としては、例えば、アミロースなどが好適に挙げられる。

【0008】前記棒状有機物の中でも、安定に棒状を維持することができ、また、目的に応じて内部に他の物質をインターカレートさせることができる点で、分子がらせん構造を有するらせん状有機分子が好ましく、該らせん状有機分子には、上述したもの内、 α -ヘリックス・ポリペプチド、DNA、アミロースなどが該当する。

【0009】〔 α -ヘリックス・ポリペプチド〕前記 α -ヘリックス・ポリペプチドは、ポリペプチドの二次構造の一つであり、アミノ酸 3、6 残基ごとに 1 回転（1 らせんを形成）し、4 番目ごとのアミノ酸のイミド基（-NH-）とカルボニル基（-CO-）との間に螺旋軸とほぼ平行な水素結合を作り、7 アミノ酸を一単位として繰り返すことによりエネルギー的に安定な構造を有している。

【0010】前記 α -ヘリックス・ポリペプチドのらせん方向としては、特に制限はなく、右巻きであってもよいし、左巻きであってもよい。なお、天然には安定性の点から前記らせん方向が右巻きのものしか存在しない。

【0011】前記 α -ヘリックス・ポリペプチドを形成するアミノ酸としては、 α -ヘリックス構造を形成可能であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、該 α -ヘリックス構造を形成し易いものが好ましく、このようなアミノ酸としては、例えば、アスパラギン酸（Asp）、グルタミン酸（Glu）、アルギニン（Arg）、リジン（Lys）、ヒスチジン（His）、アスパラギン（Asn）、グルタミン（Gln）、セリン（Ser）、スレオニン（Thr）、アラニン（Ala）、バリン（Val）、ロイシン（Leu）、イソロイシン（Ile）、システイン（Cys）、メチオニン（Met）、チロシン（Tyr）、フェニルアラニン（Phe）、トリプトファン（Trp）

などが好適に挙げられる。これらは、1 種単独で使用されてもよいし、2 種以上が併用されてもよい。

【0012】本発明の機能性分子を本発明の機能性フィルムに使用する場合には、前記 α -ヘリックス・ポリペプチドは、イオン性脂質と静電的に相互作用する部位を有していることが好ましく、該部位としてイオン性部を有していることが好ましい。

【0013】前記イオン性部としては、アニオン性部、カチオン性部などが挙げられる。前記 α -ヘリックス・ポリペプチドは、前記イオン性部としては、アニオン性部及びカチオン性部のいずれか一方のみを有していてもよいし、両方を有していてもよい。また、前記イオン性部は、前記 α -ヘリックス・ポリペプチドにおける全長にわたって存在していてもよいし、一部に存在していてもよい。

【0014】前記アニオン性部は、酸性アミノ酸により形成されていてもよいし、前記 α -ヘリックス・ポリペプチドにおける任意のアミノ酸の置換基がアニオン性基に置換されて形成されていてもよい。前記酸性アミノ酸としては、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン、チロシンなどが挙げられる。なお、前記アニオン性部が、前記 α -ヘリックス・ポリペプチドにおける全長にわたって存在する例としては、アスパラギン酸、グルタミン酸、システイン及びチロシンの単独重合体又は共重合体などが好適に挙げられる。

【0015】前記カチオン性部は、塩基性アミノ酸により形成されていてもよいし、前記 α -ヘリックス・ポリペプチドにおける任意のアミノ酸の置換基がカチオン性基に置換されて形成されていてもよい。前記塩基性アミノ酸としては、アルギニン、リジン、ヒスチジンなどが挙げられる。なお、前記カチオン性部が、前記 α -ヘリックス・ポリペプチドにおける全長にわたって存在する例としては、アルギニン、リジン及びヒスチジンの単独重合体又は共重合体などが好適に挙げられる。

【0016】前記 α -ヘリックス・ポリペプチドの親性としては、前記アミノ酸を適宜選択することにより、親水性、親油性（疎水性）、両親媒性のいずれにも変え得るが、前記親水性とする場合、前記アミノ酸としては、セリン（Ser）、スレオニン（Thr）、アスパラギン酸（Asp）、グルタミン酸（Glu）、アルギニン（Arg）、リジン（Lys）、アスパラギン（Asn）、グルタミン（Gln）などが好適に挙げられ、前記親油性（疎水性）とする場合、前記アミノ酸としては、フェニルアラニン（Phe）、トリプトファン（Trp）、イソロイシン（Ile）、チロシン（Tyr）、メチオニン（Met）、ロイシン（Leu）、バリン（Val）などが挙げられる。

【0017】また、前記 α -ヘリックス・ポリペプチドにおいては、該 α -ヘリックスを形成する前記アミノ酸における、ペプチド結合を構成しないカルボキシル基

を、エステル化することにより親油性（疎水性）にすることができ、一方、該エステル化されたカルボキシル基を加水分解することにより親水性にすることができる。

【0018】前記アミノ酸としては、L-アミノ酸、D-アミノ酸、これらの側鎖部分が修飾された誘導体などのいずれであってもよい。

【0019】前記 α -ヘリックス・ポリペプチドにおけるアミノ酸の結合個数（重合度）としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、10～5000であるのが好ましい。前記結合個数（重合度）が、10未満であると、ポリアミノ酸が安定な α -ヘリックスを形成できなくなることがあり、5000を超えると、垂直配向させることが困難となることがある。

【0020】前記 α -ヘリックス・ポリペプチドの具体例としては、例えば、ポリ（ γ -メチル-L-グルタメート）、ポリ（ γ -エチル-L-グルタメート）、ポリ（ γ -ベンジル-L-グルタメート）、ポリ（L-グルタミン酸- γ -ベンジル）、ポリ（n-ヘキシル-L-グルタメート）等のポリグルタミン酸誘導体、ポリ（ β -ベンジル-L-アスパルテート）等のポリアスパラギン酸誘導体、ポリ（L-ロイシン）、ポリ（L-アラニン）、ポリ（L-メチオニン）、ポリ（L-フェニルア *

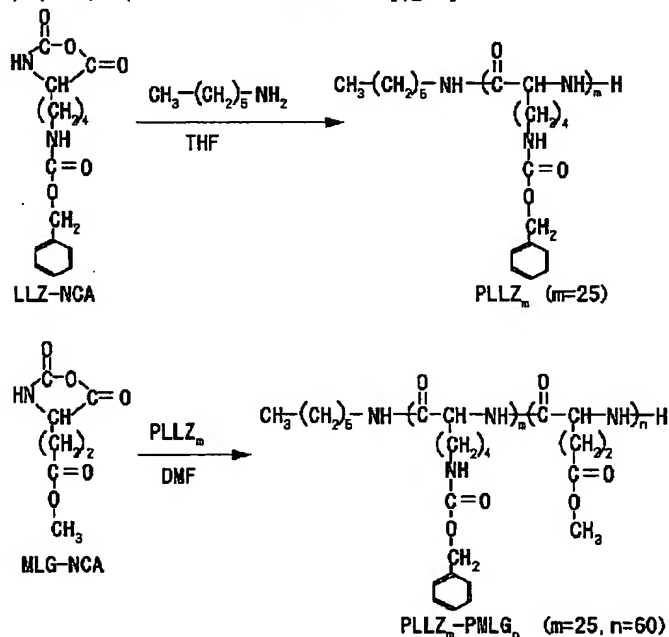
*ラニン）、ポリ（L-リジン）-ポリ（ γ -メチル-L-グルタメート）などのポリペプチド、が好適に挙げられる。

【0021】前記 α -ヘリックス・ポリペプチドとしては、市販のものであってもよいし、公知文献等に記載の方法に準じて適宜合成乃至調製したものであってもよい。

【0022】前記 α -ヘリックス・ポリペプチドの合成の一例として、ブロックコポリペプチド〔ポリ（L-リジン）₂₅-ポリ（ γ -メチル-L-グルタメート）₆₀〕PLLZ₂₅-PMLG₆₀の合成をここで示すと次の通りである。即ち、ブロックコポリペプチド〔ポリ（L-リジン）₂₅-ポリ（ γ -メチル-L-グルタメート）₆₀〕PLLZ₂₅-PMLG₆₀は、下記式で示したように、n-ヘキシルアミンを開始剤として用い、N'-カルボベンゾキシ-L-リジン-N''-カルボキシ酸無水物（LLZ-NCA）の重合を行い、続けて γ -メチル-L-グルタメート-N-カルボキシ酸無水物（MLG-NCA）の重合を行うことにより合成することができる。

【0023】

【化1】



【0024】前記 α -ヘリックス・ポリペプチドの合成は、上記方法に限られず、遺伝子工学的的方法により合成することもできる。具体的には、前記目的とするポリペプチドをコードするDNAを組み込んだ発現ベクターにより宿主細胞を形質転換し、この形質転換体を培養すること等により製造することができる。前記発現ベクターとしては、例えば、プラスミドベクター、ファージベクター、プラスミドとファージとのキメラベクター、などが挙げられる。前記宿主細胞としては、大腸菌、枯草菌

等の原核微生物、酵母菌等の真核微生物、動物細胞などが挙げられる。

【0025】また、前記 α -ヘリックス・ポリペプチドは、 α -ケラチン、ミオシン、エビダーミン、フィブリノゲン、トロポマイシン、絹フィブロイン等の天然の繊維状蛋白からその α -ヘリックス構造部分を切り出すことにより調製してもよい。

【0026】〔DNA〕前記DNAは、1本鎖DNAであってよいが、安定に棒状を維持することができ、内

部に他の物質をインターカレートできる等の点で2本鎖DNAであるのが好ましい。前記2本鎖DNAは、一つの中心軸の回りに、右巻きらせん状の2本のポリヌクレオチド鎖が互いに逆方向に延びた状態で位置して形成された2重らせん構造を有する。前記ポリヌクレオチド鎖は、アデニン(A)、チミン(T)、グアニン(G)及びシトシン(C)の4種類の核酸塩基で形成されており、前記ポリヌクレオチド鎖において前記核酸塩基は、中心軸に対して垂直な平面内で互いに内側に突出した形で存在して、いわゆるワトソン-クリック型塩基対を形成し、アデニンに対してはチミンが、グアニンに対してはシトシンが、それぞれ特異的に水素結合している。その結果、前記2本鎖DNAにおいては、2本のポリペプチド鎖が互いに相補的に結合している。

【0027】前記DNAは、公知のPCR(Polymerase Chain Reaction)法、LCR(Ligase chain Reaction)法、3SR(Self-sustained Sequence Replication)法、SDA(Strand Displacement Amplification)法等により調製することができるが、これらの中でもPCR法が好適である。

【0028】また、前記DNAは、天然の遺伝子から制限酵素により酵素的に直接切り出して調製してもよいし、遺伝子クローニング法により調製してもよいし、化学合成法により調製してもよい。

【0029】前記遺伝子クローニング法の場合、例えば、正常核酸を増幅したものをプラスミドベクター、ファージベクター、プラスミドとファージとのキメラベクター等から選択されるベクターに組み込み、大腸菌、枯草菌等の原核微生物、酵母等の真核微生物、動物細胞などから選択される増殖可能な任意の宿主に導入することにより前記DNAを大量に調製することができる。前記化学合成法としては、例えば、トリエステル法、亜リン酸法などのような、液相法又は不溶性の担体を使った固相合成法などが挙げられる。前記化学合成法の場合、公知の自動合成機等を用い、1本鎖のDNAを大量に調製した後、アニーリングを行うことにより、2本鎖DNAを調製することができる。

【0030】〔アミロース〕前記アミロースは、高等植物の貯蔵のためのホモ多糖類であるデンプンを構成するD-グルコースが α -1,4結合で直鎖状につながったらせん構造を有する多糖である。前記アミロースの分子量としては、数平均分子量で、数千~15万程度が好ましい。前記アミロースは、市販のものであってもよいし、公知の方法に従って適宜調製したものであってもよい。なお、前記アミロースは、その一部にアミロペクチンが含まれていても構わない。

【0031】前記棒状体の長さとしては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、後述する

構造性発色を生じさせる観点からは、810nm以下であるのが好ましく、10nm~810nmであるのがより好ましい。

【0032】前記棒状体の径としては、特に制限はないが、前記 α -ヘリックス・ポリペプチドの場合には0.8~2.0nm程度である。

【0033】前記棒状体は、その全部が疎水性又は親水性であってもよく、また、その一部が疎水性又は親水性であり、他の部分が該一部と逆の親性を示す両親媒性であってもよい。前記棒状体が前記両親媒性であると、これを油相中又は水相中で分散させるとエマルジョンが得られ、成膜化が容易である等の点で好ましい。

【0034】本発明のフィルムの場合、前記棒状体が両親媒性であることが好ましく、該両親媒性の棒状体としては、親油性(疎水性)を示す部分及び親水性を示す部分の数については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。また、この場合、親油性(疎水性)を示す部分と親水性を示す部分とが交互に位置していてもよいし、いずれかの部分が棒状体の一端部にのみ位置していてもよい。

【0035】ここで、前記両親媒性の棒状体の一例を図1に示す。図1において、棒状体10は、その一端側に親油性部(疎水性部)10aを、他端側に親水性部10bを有する。

【0036】〈構造可変体〉前記構造可変体としては、刺激により構造が可変であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0037】前記刺激としては、化学的刺激及び物理的刺激が挙げられる。前記化学的刺激としては、PH変化や特定物質の併存等が挙げられる。前記物理的刺激としては、光、電場、熱、磁場、圧力などが挙げられ、光、電場、熱のいずれかが好ましい。

【0038】前記光により構造が可変である構造可変体としては、例えば、光化学反応化合物が挙げられ、該光化学反応化合物としては、スピロベンゾピラン等の光開環化合物、光イオン化官能基を有する化合物、立体異性体などが挙げられる。

【0039】前記立体異性体としては、光により好適に構造が変化し発色を変化させる点で、幾何異性体が特に好ましい。これらの光により構造が可変な構造可変体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】前記電場により構造が可変な構造可変体としては、例えば、液晶性分子などが挙げられる。前記液晶性分子としては、例えば、棒状液晶性分子、ディスコティック液晶分子が挙げられる。

【0041】前記棒状液晶分子としては、アゾメチン化合物、アゾキシ化合物、シアノビフェニル化合物、シアノフェニルエステル化合物、安息香酸エステル化合物、シクロヘキサカンカルボン酸フェニルエステル化合物、シ

アノフェニルシクロヘキサン化合物、シアノ置換フェニルピリミジン化合物、アルコキシ置換フェニルピリミジン化合物、フェニルジオキサン化合物、トラン化合物及びアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル化合物などが挙げられる。また、高分子液晶性分子も好適に挙げられる。

【0042】前記ディスコティック液晶性分子としては、種々の文献(C. Destradé, et al., Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol. 71, page 111 (1981); 日本化学会編、李刊化学総説、No. 22、液晶の化学、第5章、第10章第2節(1994); B. Kohne et al., Angew. Chem. Soc. Chem. Comm. page 1794 (1985); J. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 116, page 2655 (1994))、及び、特開平5-5837号、特開平8-27284号、特開平8-334621号、特開平9-104656号の各公報に記載の化合物などが挙げられる。これらの電場により構造が可変な構造可変体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0043】前記熱により構造が可変な構造可変体としては、例えば、熱膨張、熱収縮などを示すものが挙げられ、熱により結晶融解を示す物質や結晶化を示す物質、熱可塑性物質、熱硬化性物質、前記液晶性分子などが挙げられる。

【0044】前記熱可塑性物質としては、例えば、熱可塑性樹脂が挙げられ、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、ポリメタクリル酸メチルなど、重縮合系のポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキッド、重付加系の熱可塑性ポリウレタン、開環重合系のポリアセタールなどが挙げられる。前記熱硬化性物質としては、例えば、熱硬化性樹脂が挙げられ、具体的には、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。これらの熱により構造が可変な構造可変体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0045】以上の構造可変体としては、構造を可逆的に変え得るのが、発色変化の制御が必要な各種の用途に好適に利用できる点で好ましく、このような点で、幾何異性体、液晶性分子などが好ましく、幾何異性体がより好ましい。

【0046】前記幾何異性体としては、光により構造が可変であれば特に制限はないが、シストランス異性体、シン-アンチ異性体などが挙げられ、アゾ基(-N=N-)を含む構造の化合物、例えば、アゾ化合物、アゾキシ化合物などが特に好適に挙げられる。

【0047】前記アゾ化合物としては、例えば、アゾベンゼン化合物、アゾメタン化合物、アゾジカルボンアミ

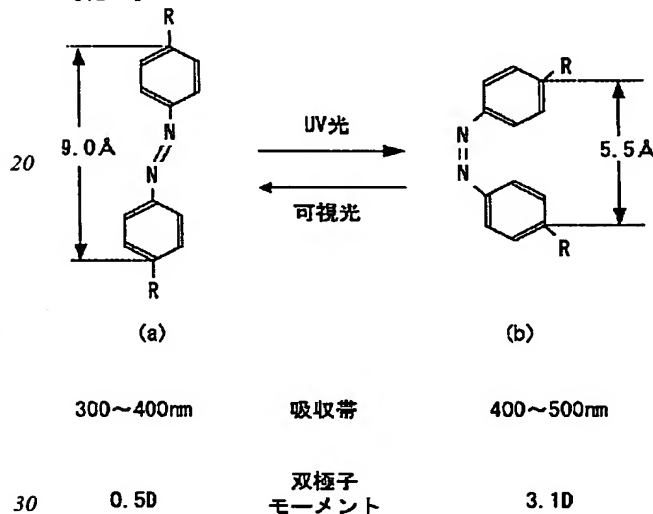
ド化合物、アゾジカルボン酸ジエシル化合物などが挙げられる。前記アゾキシ化合物としては、アゾキシニ安息香酸化合物、アゾキシベンゼン化合物などが挙げられる。

【0048】前記アゾベンゼン化合物に光照射した場合の構造変化を下記に示す。アゾベンゼン化合物(トランス異性体)は、通常、300~400nmに吸収帯を有し、ベンゼン環におけるアゾ基に対してパラ位の位置間の長さは、約9.0Å程度の分子である(下記

(a))。これに紫外線を照射することにより、ベンゼン環におけるアゾ基に対してパラ位の位置間の長さが約5.5Åの分子であるアゾベンゼン(シス異性体)(下記(b))に構造が変化し、好適に発色が変化する。

【0049】

【化2】



【0050】前記構造可変体としては、図2に示すように前記棒状体の直鎖に結合していてもよく、図3に示すように側鎖に結合していてもよく、直鎖及び側鎖の双方に結合していてもよいが、より発色の変化に優れる点で、少なくとも棒状体の直鎖に結合しているのが好ましい。

【0051】前記構造可変体が、前記棒状体の側鎖に結合している場合、棒状体の全側鎖における構造可変体の割合としては、特に制限はなく、所望により適宜選択される。

【0052】本発明の機能性分子は、視認性、識別性等の観点からは発色を示し得るのが好ましい。前記発色としては、染料や顔料に代表され、光が当たると電子が転移して発色を示すような化学構造に基づく色素性発色、熱帯魚の発色やチョウのリン粉などに見られ、膜(層)の厚みとその屈折率により色調が制御されるような物理的な構造に基づく構造性発色などが挙げられる。

【0053】前記構造性発色は、モルフォ蝶翅の鱗粉の発色基本原理である多層薄膜干渉理論に基づき、構造発

色体（膜、層）に電場、磁場、温度、光（例えば自然光、赤外線光、紫外線光）などの外部刺激を与えたときに、該構造発色体（膜、層）の厚みとその屈折率に応じて特定波長の光が反射する結果、該構造発色体の表面で生ずる発色であり、前記外部刺激によりカメレオンの表皮のようにその色調が任意に制御され得る。

【0054】本発明においては、前記発色の中でも、染料や顔料を使用する必要がなく、染色廃液の低減や染色工程でのエネルギー（水、電気）の節約が可能であり、また、染料や顔料による肌かぶれ等の問題もなく人や地球環境に優しい等の点で、構造型発色が好ましい。

【0055】ここで、前記構造型発色の原理について下記に示す。図4及び図5に示すように、前記棒状体の膜に光が照射された際に該膜による干渉光の波長（ λ ）は、下記（1）に示す条件で強められ、下記（2）に示す条件で弱められる。

【0056】

【数1】

$$\lambda = \frac{2t}{m} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{4t}{2m-1} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \quad (2)$$

【0057】前記式（1）及び前記式（2）において、 λ は、干渉光の波長（nm）を意味し、 α は、前記膜への光の入射角（度）を意味し、 t は、膜の厚み（nm）を意味し、 l は、膜の数を意味し、 n は、膜の屈折率を意味し、 m は、1以上の整数を意味する。

【0058】前記膜の厚みとしては、810nm以下であるのが好ましく、10nm～810nmであるのがより好ましい。前記厚みを適宜変更することにより、前記構造型発色の色（波長）を変化させることができ、この場合、カラー画像形成などへの応用も可能である。

【0059】前記膜は、単分子膜であってもよいし、該単分子膜による積層膜であってもよい。前記単分子膜又はそれによる前記積層膜は、例えば、ラングミュア・ブロッジェット法（LB法）に従って形成することができ、その際、公知のLB膜形成装置（例えば、日本レーザー&エレクトロニクス・ラボラトリーズ社製のNL-LB400NK-MWCなどが好適に挙げられる）を使用することができる。

【0060】前記単分子膜の形成は、例えば、親油性（疎水性）若しくは両親媒性の前記機能性分子（棒状体と構造可変体とによる分子）を水面上（水相上）に浮かした状態で、又は、親水性若しくは両親媒性の前記機能性分子を油面上（油相上）に浮かした状態で、即ち図6に示すように、機能性分子1を配向させた状態で押出部材60を用いて基板50上に形成することができる（なお、前記構造可変体は図示を省略した）。この操作を繰

り返すことにより、基板50上に該単分子膜を任意の数だけ積層した前記積層膜を形成することができる。

【0061】このとき、基板50の表面は、適宜、機能性分子1が付着乃至結合し易くする目的で予め表面処理を行っておくのが好ましく、例えば、機能性分子1における棒状体10（例えば α -ヘリックス・ポリペプチド）が親水性である場合には、オクタデシル・トリメチルシロキサンなどを用いた親水化処理等の表面処理を予め行っておくのが好ましい。

【0062】なお、両親媒性の機能性分子の単分子膜を形成する際に、機能性分子を油相又は水相上に浮かべた状態としては、図7に示す通り、前記水相又は油相上で、棒状体10の親油性部（疎水性部）10a同士が互いに隣接して配向し、親水性部10b同士が互いに隣接して配向している（なお、前記構造可変体は図示を省略しているので、ここでは機能性分子はそのまま棒状体10を表している）。

【0063】以上は前記機能性分子が単分子膜の平面方向に配向（横に寝た状態）した単分子膜又はそれによる積層膜の例であるが、該機能性分子が単分子膜の厚み方向に配向（立設した状態）した単分子膜は、例えば、以下のようにして形成することができる。即ち、図8に示すように、まず、両親媒性の棒状体10（ α -ヘリックス・ポリペプチド）を水面上（水相上）に浮かした状態（横に寝た状態）で、該水（水相）のpHを12程度のアルカリ性にする。すると、棒状体10（ α -ヘリックス・ポリペプチド）における親水性部10bが、その α -ヘリックス構造が解けてランダムな構造をとる。このとき、棒状体10（ α -ヘリックス・ポリペプチド）における親油性部（疎水性部）10aは α -ヘリックス構造を維持したままである。次に、該水（水相）のpHを5程度の酸性にする。すると、棒状体10（ α -ヘリックス・ポリペプチド）における親水性部10bが、再び α -ヘリックス構造をとるようになる。このとき、棒状体10（ α -ヘリックス・ポリペプチド）に対し、該棒状体10（ α -ヘリックス・ポリペプチド）に当接させた押圧部材をその側面からエアの圧力で押すと、該棒状体10は該水（水相）に対し立設した状態のままその親水性部10bが水相中でその水面と略直交する方向に向かって α -ヘリックス構造をとるようになる。そして、図6を用いて上述したように、棒状体10（ α -ヘリックス・ポリペプチド）を配向させた状態で押出部材60を用いて基板50上に押し出すことにより基板50上に単分子膜を形成することができる。この操作を繰り返すことにより、基板50上に該単分子膜を任意の数だけ積層した前記積層膜を形成することができる。

【0064】本発明の機能性分子は、光、電場、熱等の刺激により構造が可変であり、生分解性で環境に優しく、膜、フィルム、画像形成素子などの各種分野に好適に使用することができ、以下の本発明の機能性フィルム

に特に好適に使用することができる。

【0065】本発明の機能性フィルムは、前記本発明の機能性分子をフィルム状に成形してなる。

【0066】前記成形の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記機能性分子における前記棒状体が両親媒性である場合には、該機能性分子を含むエマルジョンを成形することにより得られる。

【0067】前記エマルジョンとしては、水中油滴型のものであってもよいし、油中水滴型のものであってもよいが、溶媒成分の除去が容易な点で油中水滴型のものが好ましい。

【0068】前記水中油滴型のエマルジョンの場合、使用する溶媒としては、水、アルコール等の水系媒体などが好適に挙げられる。前記油中水滴型のエマルジョンの場合、使用する溶媒としては、上述した有機溶媒が好適に挙げられる。

【0069】前記エマルジョンにおける前記機能性分子の添加量としては、成膜可能な量であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0070】前記成形の方法としては、特に制限はなく、公知の成膜方法が好適に挙げられ、該成膜方法としては、例えば、前記エマルジョンを平板上に塗布し該エマルジョン中の溶媒成分を蒸発等させて除去することにより成膜する方法、などが好適に挙げられる。なお、前記塗布の方法としては、上述した通りのものが挙げられる。

【0071】前記塗布の方法としては、特に制限はなく、例えば、ブレードコート法、ニーダーコート法、スピコート法、バーコート法、カーテンコート法、などの公知の方法が挙げられる。

【0072】また、前記成形の方法として、前記機能性分子における前記棒状体が親水性である場合には、イオン性脂質との複合体をフィルム状に成形する方法が挙げられる。具体的には、前記棒状体の水溶液乃至水分散液と、前記イオン性脂質の水分散液とを混合等することにより、前記棒状体と前記イオン性脂質との複合体を沈殿物等として得た後、該複合体を有機溶媒に溶解した後、これを平板上に塗布し該有機溶媒を蒸発等させて除去することにより成膜する方法、などが好適に挙げられる。

【0073】なお、この場合、前記棒状体がイオン性部を有しているのが好ましく、例えば、該棒状体が α -ヘリックス・ポリペプチドである場合には、該 α -ヘリックス・ポリペプチドが、前記酸性アミノ酸若しくは前記塩基性アミノ酸によるイオン性部又は公知のイオン性基を導入してなるイオン性部を有していることが好ましい。

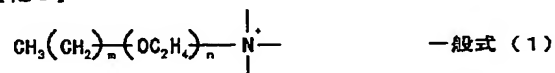
【0074】前記イオン性脂質としては、正又は負の電荷を帯びていればよく、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、カチオン性脂質、アニオン性脂

質などが好適に挙げられ、これらの中でも、前記棒状体と静電的に相互作用して複合体化したときに該棒状体の棒状を維持する観点からは、該イオン性脂質同士の会合力が弱く、かつそれ自体柔軟なものが好ましい。

【0075】前記カチオン性脂質としては、カチオン性を示す限り特に制限はなく、それ自体カチオン性のものであってもよいし、公知の脂質にカチオン性基を導入したものであってもよく、例えば、下記一般式(1)で表されるモノアルキル型カチオン性脂質、下記一般式(2)、一般式(3)及び一般式(4)のいずれかで表されるジアルキル型カチオン性脂質、などが好適に挙げられる。

【0076】

【化3】



【0077】前記一般式(1)において、mは、7~13の整数を意味し、nは、4~15の整数を意味し、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m$ は、長鎖アルキル鎖よりなる疎水性アルキル鎖部であり、 $(\text{OC}_2\text{H}_4)_n$ は、オリゴエチレンオキサイド鎖よりなり親水性スペーサー部である。また、下記式で表される部分が、アンモニウム親水性部であり、オリゴエチレンオキサイド鎖以外にN原子に直接結合する基としては、水素原子、低級炭化水素基(メチル基などが好ましい)などが好適に挙げられる。

【0078】

【化4】

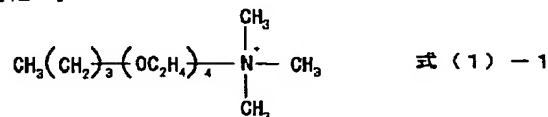


【0079】前記一般式(1)で表されるモノアルキル型カチオン性脂質の具体例としては、例えば、下記式

(1)-1で表されるN,N,N-トリメチル-N-(3,6,9,12-テトラオキサドコシル)アンモニウム塩、下記式(1)-2で表されるN,N,N-トリメチル-N-(3,6,9,12,15,18,21,24-オクタオキサテトラトリアコンチル)アンモニウム塩、などが好適に挙げられる。

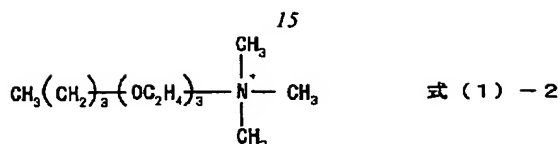
【0080】

【化5】



【0081】

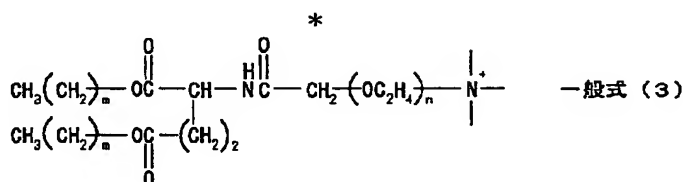
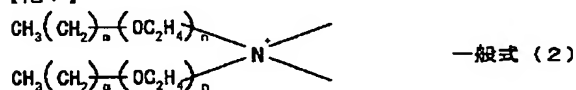
【化6】



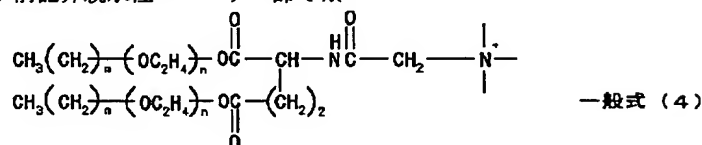
【0082】前記一般式(1)で表されるモノアルキル型カチオン性脂質においては、前記オリゴエチレンオキサイド鎖で形成される親水性スペーサー部と、前記アンモニウム親水性部との間に、長鎖アルキル鎖で形成される疎水性アルキル鎖部が位置するが、該長鎖アルキル鎖で形成される疎水性アルキル鎖部の代わりに非親水性スペーサー部として、C₁~C₅の低級アルキル基、ジフェニルアゾメチン基、ビフェニル基、ナフタレン基、アントラセン基などの剛直部が位置していてもよく、また、前記該長鎖アルキル鎖で形成される疎水性アルキル鎖部と前記親水性スペーサー部との間に前記非親水性スペーサー部が位置していてもよい。

【0083】

【化7】



【0087】前記一般式(3)において、mは、5~11の整数を意味し、nは、5~15の整数を意味し、C₁H₃(CH₂)_mが疎水性アルキル鎖部であり、-(OC₂H₄)_nがオリゴエチレンオキサイド鎖で形成される親水性スペーサー部であり、下記式で表される部分がアンモニウム親水性部であり、前記オリゴエチレンオキサイド鎖以外にN素子に直接結合する基としては、水素原子、低級炭化水素基(メチル基などが好ましい)などが挙げられ、残りの部分が前記非親水性スペーサー部で※



【0090】前記一般式(4)において、mは、5~11の整数を意味し、nは、5~15の整数を意味し、C₁H₃(CH₂)_mが疎水性アルキル鎖部であり、-(OC₂H₄)_nがオリゴエチレンオキサイド鎖で形成される親水性スペーサー部であり、下記式で表される部分がアンモニウム親水性部であり、前記オリゴエチレンオキ

*【0084】前記一般式(2)において、mは、6~10の整数を意味し、nは、2~20の整数を意味し、C₁H₃(CH₂)_mが疎水性アルキル鎖部であり、-(OC₂H₄)_nがオリゴエチレンオキサイド鎖で形成される親水性スペーサー部であり、下記式で表される部分がアンモニウム親水性部であり、前記オリゴエチレンオキサイド鎖以外にN素子に直接結合する基としては、水素原子、低級炭化水素基(メチル基などが好ましい)などが挙げられる。

【0085】

【化8】



【0086】

【化9】

※ある。

【0088】

【化10】



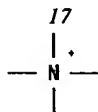
【0089】

【化11】

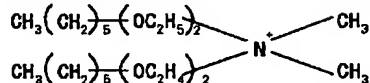
サイド鎖以外にN素子に直接結合する基としては、水素原子、低級炭化水素基(メチル基などが好ましい)などが挙げられ、残りの部分がアセチル基含有グルタミン酸残基である前記非親水性スペーサー部である。

【0091】

【化12】



【0092】前記一般式(2)で表されるジアルキル型カチオン性脂質の具体例としては、下記式(2)-1で*



式(2)-1

*表されるN、N-ジメチル-N、N-ジ(3,6-ジオキサドデシル)アンモニウム塩などが好適に挙げられる。

【0093】

【化13】

【0094】前記アニオン性脂質としては、アニオン性を示す限り特に制限はなく、それ自体アニオン性のものであってもよいし、公知の脂質にアニオン性基を導入したものであってもよく、例えば、ホスファチジルエステル、ガングリオシドなどが好適に挙げられる。

【0095】前記複合体における前記棒状体と前記イオン性脂質との重量比(棒状体:イオン性脂質)としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、通常1:10~10:1程度である。

【0096】前記有機溶媒としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類、クロロホルム等の塩素系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0097】前記成膜の条件としては、特に制限はなく、用いた材料、フィルムの厚み等に応じて適宜選択することができる。

【0098】前記複合体においては、棒状体図9に示す通り、棒状体10におけるイオン性部10cに、イオン性脂質20が静電的に相互作用している。

【0099】前記複合体を用いた前記機能性フィルムにおいては、図10に示す通り、棒状体10におけるイオン性部10cに、イオン性脂質20が静電的に相互作用してなる複合体が複数配向されている。

【0100】前記機能性フィルムは、未延伸フィルムであってよいし、延伸フィルムであってよいが、延伸フィルムの場合には前記棒状体が延伸方向に配向し、強度を大幅に向上させることができる点で好ましい。なお、該延伸フィルムの場合、前記未延伸フィルムに対し2~3倍程度まで延伸可能である。

【0101】前記機能性フィルムの厚みとしては、特に制限はなく、該フィルムの用途等に応じて適宜選択することができるが、一般的には、50Å~0.1mm程度であり、前記構造的発色を生じさせる観点からは、810nm以下であるのが好ましく、350nm~810nmであるのがより好ましい。前記厚みが810nm以下であると、前記構造的発色による発色を示す機能性フィルムにすることができ、また、該機能性フィルムに前記刺激(光、電場、熱等)を作用させた時に前記構造的発

色の色(波長)を変化させることができ、変色フィルムとすることができ、カラー画像形成分野などへの応用が可能となる点で好ましい。

【0102】前記機能性フィルムは、前記刺激(光、電場、熱等)を作用させると、該機能性フィルムを形成する前記機能性分子における前記構造可変体の構造が変化する。このため、該機能性フィルムは、前記構造可変体の構造の変化により厚みが自在に変化する。例えば、前記機能性フィルムを、アゾベンゼン化合物を前記構造可変体として有し、α-ヘリックス・ポリペプチドを前記棒状体として有する前記機能性分子を用いて形成した場合には、図11に示すように、機能性フィルム100に対して、可視光を照射した時には、紫外線を照射した時に比べて厚みが変化し、照射光の種類に応じて厚みを自在に変化させることができる。

【0103】前記機能性フィルムの厚みを、紫外線を照射した時に前記構造的発色を示し、可視光を照射した時に前記構造的発色を示さないように設定すれば、前記構造的発色をON-OFFで発現させることが可能な機能性フィルムとすることができる。また、前記機能性フィルムの厚みを、紫外線を照射した時に前記構造的発色による発色を示し、可視光を照射した時に別の発色を示すように設定すれば、前記構造的発色を2色に変化させることが可能な機能性フィルムとすることができる。

【0104】前記機能性フィルムは、厚みが可変であり、生分解性で安全であり、低コストで容易に得られ、各種分野における機能性フィルムとして好適に使用することができる。

【0105】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0106】まず、α-ヘリックス・ポリペプチドの単分子膜をシリコン基板上に形成し、更に該単分子膜上に同じ単分子膜を積層して積層膜を形成し、その積層数と前記構造的発色との関係を調べた。

【0107】前記α-ヘリックス・ポリペプチドとして、グルタミン酸のカルボキシル基の水素原子をn-ヘキシル基で置換したものをモノマーユニットとするポリ(n-ヘキシル L-グルタメート(以下「PHEL G」と表記することがある))を使用した。該PHEL Gは、ベンジルアミンを重合開始剤として用いたL-グル

タミン酸・γ-メチルエステルの重合反応により得られ、その重合度は¹H-NMR測定によると114であった。前記基板は、オクタデシル・トリメトキシシラン（東京化成工業社製）を用いて表面処理したシリコン基板（信越化学工業社製）を使用した。前記単分子膜は、L-B膜形成装置（日本レーザー&エレクトロニクス・ラボラトリー社製、NL-LB400NK-MWC）を使用して形成した。なお、前記PHELGにおいて、α-ヘリックスの螺旋のピッチは0.15（nm/アミノ酸残基）であり、α-ヘリックスの直径は1.5（nm）であった。

【0108】この単分子膜を120積層した積層膜について、FT-IRスペクトルを測定したところ、4つのピークが得られた。1つは、側鎖のC=O基に基づく1738 cm⁻¹のピークである。もう1つは、α-ヘリックス構造中のアミド基Iに基づく1656 cm⁻¹の強いピークである。もう1つは、β-構造中のアミド基Iに基づく1626 cm⁻¹の小さく弱いピークである。最後の1つは、α-ヘリックス構造中のアミド基IIに基づく1551 cm⁻¹のピークである。このFT-IRスペクトルの測定結果から、前記PHELG分子は単分子膜中でα-ヘリックス構造を維持していることが確認された。

【0109】前記PHELGによる単分子膜は、該PHELGによる単分子膜20層を積層した時の厚みが32 nmであったので、1層当たりの厚みを算出すると1.6 nmであった。

【0110】次に、この単分子膜による積層膜における積層数と前記構造的発色との関係を調べたところ、該単分子膜が60層、70層及び80層積層された各積層膜は、図12に示すような可視光反射スペクトルを示した。また、該単分子膜が40～50層積層された積層膜は、茶色の構造的発色を示し、該単分子膜が60～70層積層した積層膜は、暗青色（ダークブルー、濃青色）を示し、該単分子膜を80～100層積層した積層膜は、明青色（ライトブルー、薄青色）を示し、該単分子膜を120層付近まで積層した積層膜は、黄色を示し、該単分子膜を160層まで積層した積層膜は、赤紫色を示すことが確認された。

【0111】具体的には、前記単分子層を40層積層した積層膜と、80層積層した積層膜を120層積層した積層膜とに関する可視光反射スペクトルは、図13に示すように、80層積層した積層膜は、418 nmに反射率（%）が最大ピークを示し青色を呈していた。一方、40層積層した積層膜は、456 nmに反射率（%）が最小を示し、前記青色の補色である茶色（暗橙色）を呈していた。他方、120層積層した積層膜は、619 nmに反射率（%）が最大ピークを示し409 nmに反射率（%）が最小を示し、弱められた409 nmの波長の光により強められた619 nmの光に基づく黄色を呈し

ていた。

【0112】前記可視光反射スペクトルの波長（λ）は、前記単分子膜による積層膜への光の入射角（α）により影響され、該波長（λ）が強められる条件は下記（1）に示した通りであり、該波長（λ）が弱められる条件は下記（2）に示した通りである。

【0113】

【数2】

$$\lambda = \frac{2t}{m} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \quad (1)$$

$$\lambda = \frac{4t}{2m-1} \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} \quad (2)$$

【0114】前記式（1）及び前記式（2）において、λは、干渉光の波長（nm）を意味し、αは、前記単分子膜又は前記積層膜への光の入射角（度）を意味し、tは、単分子膜の厚み（nm）を意味し、lは、単分子膜の数を意味し、nは、単分子膜の屈折率を意味し、mは、1以上の整数を意味する。

【0115】そして、前記可視光反射スペクトルの波長（λ）と、前記単分子膜による積層膜への光の入射角（α）との関係を調べたところ、図14に示す通りであり、5つの入射角（α）に対する5つの反射スペクトルの波長（λ）の実測値と、上記式（1）及び（2）で算出した波長（λ_s）とは、ほぼ一致していた。なお、図14において、「◆」は、40層積層した積層膜の最小スペクトルを意味し、「□」は、80層積層した積層膜の最大スペクトルを意味し、「○」は、120層積層した積層膜の最大スペクトルを意味し、「●」は、120層積層した積層膜の最小スペクトルを意味する。そして、ラインIは、上記式（1）により、l=120及びm=1の条件にて、ラインIIは、上記式（1）によりl=80及びm=1の条件にて、あるいは、上記式（2）によりl=40及びm=1の条件にて、あるいは、上記式（2）によりl=120及びm=2の条件にて、それぞれt=1.7（nm）及びn=1.6の条件にて算出されたものである（これら3種の算出結果のラインは互いにほぼオーバーラップしている）。

【0116】（実施例1）まず、前記棒状体としてのα-ヘリックス・ポリペプチドとして、α-ヘリックス・コポリペプチドPLLZ₂₅-P（MLG₄₂/LGA₁₈）を以下のようにして調製した。即ち、n-ヘキシルアミンを開始剤として用い、N^ε-カルボベンゾキシル-L-リジン N^α-カルボキシ酸無水物（LLZ-NCA）の重合を行い、続けてγ-メチル-L-グルタメート N-カルボキシ酸無水物（MLG-NCA）の重合を行うことによりPLLZ部の重合度が25、PMLG部の重合度が60のブロックコポリペプチドPLLZ₂₅-PMLG₆₀を調製した。その後、PMLGセグ

メントを部分的に加水分解してL-グルタミン酸(LGA)とすることで α -ヘリックス・コポリペプチドPL LZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈)を調製した。そして、この α -ヘリックス・コポリペプチドPL LZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈)の周側面にアゾベンゼンを結合させて、機能性分子を得た。この機能性分子の α -ヘリックス・コポリペプチドPL LZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈)においては、全側鎖における10%がアゾベンゼンであった。

【0117】この機能性分子を含むエマルジョンを平板上に塗布し乾燥することにより、該機能性分子による機能性フィルムを作製した。この機能性フィルムは、厚みが128nmであり、この機能性フィルムに対し、紫外線を照射すると該機能性フィルムが厚くなり、可視光を照射すると該機能性フィルムが薄くなることが確認でき、可視光又は紫外線の照射により厚みが自在に変化するものであった。また、該機能性フィルムは、可視光を照射している時は反射波長が418nmである色を呈し、紫外線を照射している時は反射波長が、619nmである色を呈していた。

【0118】(実施例2) 実施例1において、アゾベンゼンを α -ヘリックス・コポリペプチドPL LZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈)の周側面ではなく、両端に結合させた機能性分子を用い、該機能性分子を以下のカチオン性脂質と共に複合体とし、該複合体を有機溶媒に溶解した後、その溶液を平板に塗布し該有機溶媒を蒸発させて成膜させたこと意外は、実施例1と同様にして機能性フィルムを作製し、該機能性フィルムに対し実施例1と同様の評価を行ったところ、実施例1と同様の結果を得た。

【0119】前記カチオン性脂質として、N, N, N-トリメチル-N-(3, 6, 9, 12-テトラオキサドコシル)アンモニウムブロマイドを以下のようにして調製した。即ち、テトラエチレングリコール65.0gにナトリウム1.0gを加え室温で溶解した。攪拌下で1-ブロモデカン8.0gを含有する乾燥ベンゼン溶液を滴下後、一晚加熱還流した。冷却後、濃塩酸を加え、中和して、溶媒をエバポレートし、減圧蒸留により無色透明油状物として、3, 6, 9, 12-テトラオキサドコサノール6.17gを得た。この2.0gと、乾燥ピリジン0.5gとを乾燥ベンゼンに溶解し、攪拌下で、チオニルブロマイド1.0gを含有する乾燥ベンゼン溶液を滴下した。析出した白色沈殿を濾別した後、再び攪拌下で、チオニルブロマイド1.0gを含有する乾燥ベンゼン溶液を滴下した。一晚還流した後、エタノールを加えて過剰のチオニルブロマイドを分解し、溶媒をエバポレートし、残渣を減圧蒸留して1-ブロモ-3, 6, 9, 12-テトラオキサドコサン1.8gを得た。この1.5gを、エタノールに溶解し、トリメチルアミンガスを吹き込み、密栓をして3日間室温で攪拌した。溶媒

をエバポレートし、残渣からオープンカラムにより目的物を分離することにより、N, N, N-トリメチル-N-(3, 6, 9, 12-テトラオキサドコシル)アンモニウムブロマイド1.5gを調製した。

【0120】次に、前記 α -ヘリックス・コポリペプチドPL LZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈)50.0mgを20mlの水に溶解した後、氷冷撹拌下、これに、前記カチオン性脂質としてのN, N, N-トリメチル-N-(3, 6, 9, 12-テトラオキサドコシル)アンモニウムブロマイド68.3mgを水20mlに分散させた溶液を加えると、直ちに白色繊維状の沈殿が生じた。そのまま30分間氷冷撹拌後、遠心分離により沈殿を回収し、凍結乾燥した。得られた白色繊維状粉末をクロロホルム/エタノール(4:1)15mlに溶解し、フィルター濾過を行って不溶物を除去した。濾液をジエチルエーテル中に滴下し白色繊維状物質を再沈殿させた。この沈殿を再び遠心分離により回収し、真空乾燥することにより、白色繊維状粉末の状態であつた α -ヘリックス・脂質複合体(α -ヘリックス・コポリペプチドPL LZ₂₅-P (MLG₄₂/LGA₁₈)/N, N, N-トリメチル-N-(3, 6, 9, 12-テトラオキサドコシル)アンモニウムブロマイド・複合体)80.4mgを得た。

【0121】得られた白色繊維状粉末の元素分析を行い、炭素と窒素との元素比を求めた結果、 α -ヘリックスのアニオン性基に対してカチオン性脂質が1:1で結合していることを確認した。

【0122】

【発明の効果】本発明によると、構造が可変であり、生分解性で環境に優しく、各種分野に好適な機能性分子、及び該機能性分子を用いた厚みが可変であり、各種分野に好適な機能性フィルムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、両親媒性の棒状体の一例を示す概略説明図である。

【図2】図2は、本発明の機能性分子の一例として、棒状体の一端(直鎖)に構造可変体を有する態様を示す概略説明図である。

【図3】図3は、本発明の機能性分子の一例として、棒状体の周側面(側鎖)に構造可変体を有する態様を示す概略説明図である。

【図4】図4は、基板上に設けられた本発明の機能性分子の単分子膜による光の干渉を説明するための概略図である。

【図5】図5は、構造的発色の原理を説明するための概略図である。

【図6】図6は、本発明の機能性分子による単分子膜の形成を示す概略説明図である。

【図7】図7は、両親媒性の機能性分子が水(水相)上で配向している状態の一例を示す概略説明図である。

【図8】図8は、両親媒性の機能性分子を水（水相）上で立設させる方法の一例を示す概略説明図である。

【図9】図9は、カチオン性脂質と複合体化させた本発明の機能性分子の一例を示す概略説明図である。

【図10】図10は、図9に示す機能性分子を用いて形成した本発明の機能性フィルムの一例を示す概略説明図である。

【図11】図11は、本発明の機能性フィルムの一例を示す概略説明図である。

【図12】図12は、本発明の機能性分子の単分子膜を積層した積層膜（60層、70層、80層）による構造性発色の波長と該積層膜の厚みとの関係を示すグラフである。

【図13】図13は、本発明の機能性分子の単分子膜を積層した積層膜（40層、80層、120層）による構造性発色の波長と該積層膜の厚みとの関係を示すグラフである。

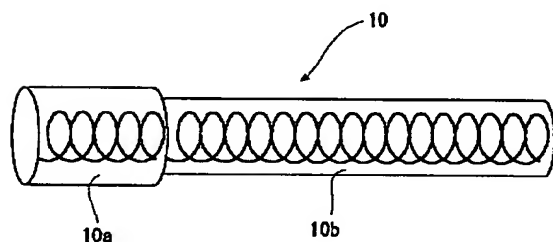
である。

【図14】図14は、本発明の機能性分子の単分子膜を積層した積層膜（40層、80層、120層）への光の入射角（度）と、反射波長 λ （nm）との関係を示すグラフである。

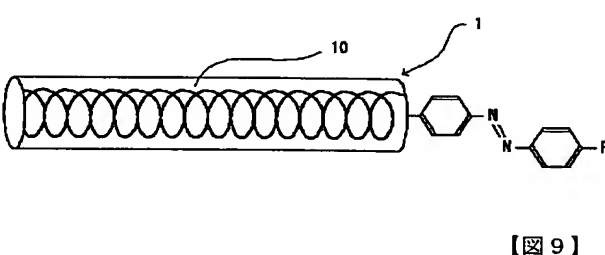
【符号の説明】

- | | |
|-----|------------|
| 1 | 機能性分子 |
| 10 | 棒状体 |
| 10a | 親油性部（疎水性部） |
| 10b | 親水性部 |
| 10c | イオン性部 |
| 20 | イオン性脂質 |
| 30 | 構造可変体 |
| 50 | 基板 |
| 60 | 押出部材 |
| 100 | 機能性フィルム |

【図1】

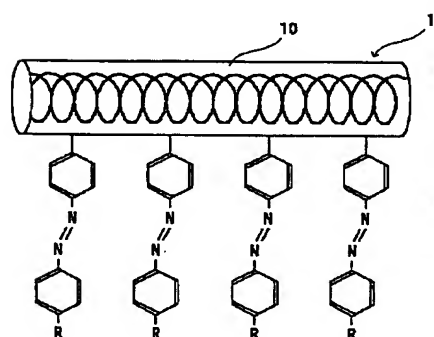


【図2】

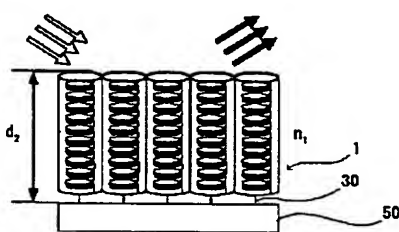


【図9】

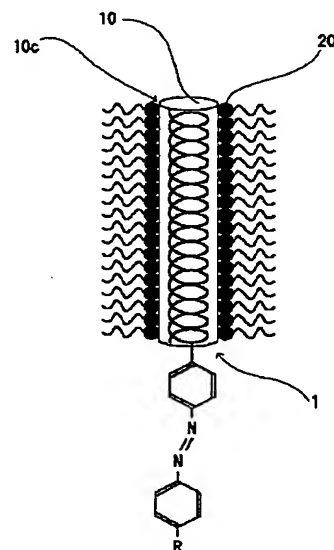
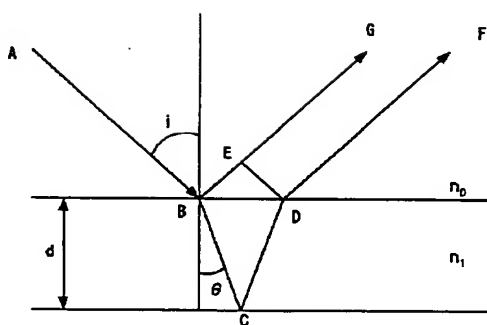
【図3】



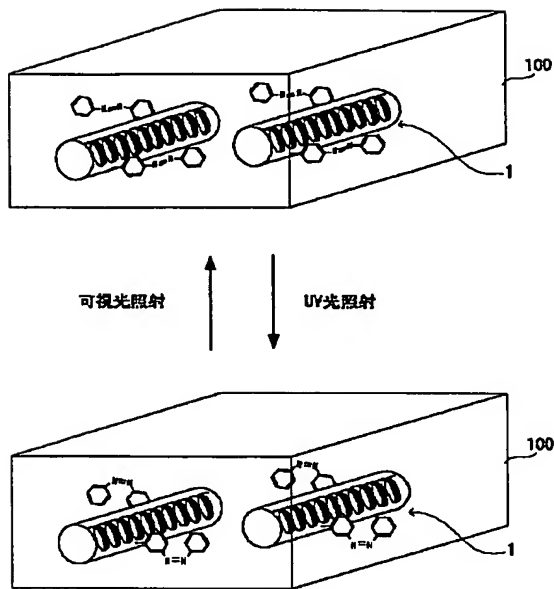
【図4】



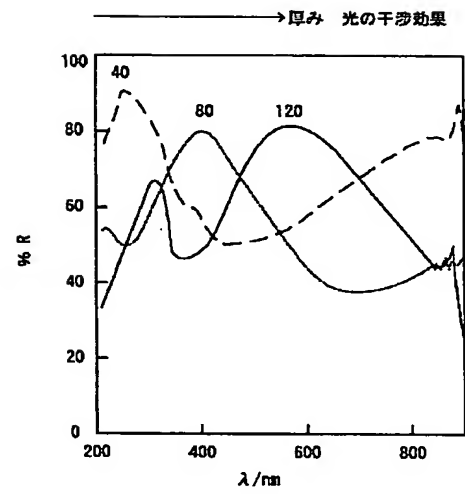
【図5】



【図 11】



【図 13】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
C 08 L 77:04

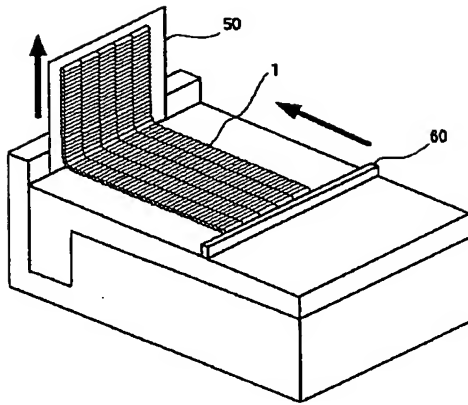
識別記号

F I
C 08 L 77:04

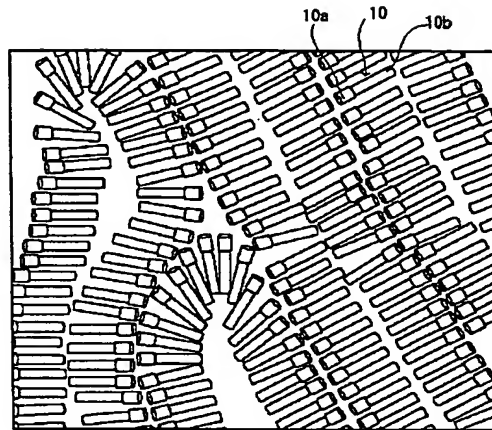
テームコード (参考)

F ターム (参考) 4F071 AA08 AA75 AA77 AA78 AD07
AF12 AF29 AF36 AF43 AH12
BA04 BB02 BB07 BC01

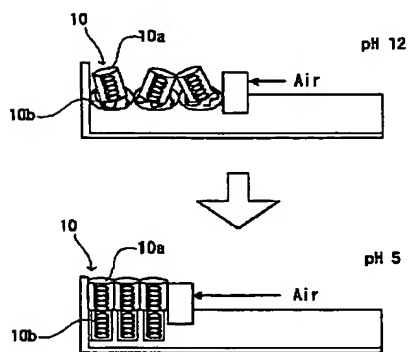
【図6】



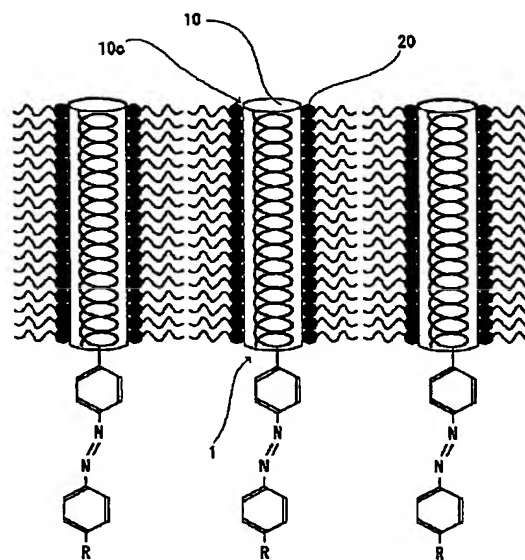
【図7】



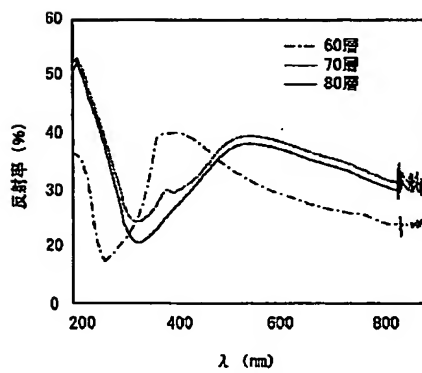
【図8】



【図10】



【図12】



【図14】

